



Soufre Atmosphérique et Changements Climatiques : une étude de modélisation pour les moyennes et hautes latitudes Sud

Hélène Hc Castebrunet

► To cite this version:

Hélène Hc Castebrunet. Soufre Atmosphérique et Changements Climatiques : une étude de modélisation pour les moyennes et hautes latitudes Sud. Océan, Atmosphère. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00187947

HAL Id: tel-00187947

<https://theses.hal.science/tel-00187947>

Submitted on 15 Nov 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement

**LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT**

UMR 5183

Centre National de la Recherche Scientifique

Université Joseph Fourier

54, rue Molière - Domaine Universitaire BP 96

38402 - Saint Martin d'Hères Cedex (France)

**SOUFRE ATMOSPHERIQUE ET CHANGEMENTS CLIMATIQUES :
UNE ETUDE DE MODELISATION
AUX MOYENNES ET HAUTES LATITUDES SUD**

Hélène CASTEBRUNET

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier (Grenoble 1)

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement

Date de Soutenance : 19 septembre 2007

Composition du jury :

Mme Anne-Marie BOULLIER	Présidente
M. Eric WOLFF	Rapporteur
M. Vincent-Henri PEUCH	Rapporteur
M. Michael SCHULZ	Examineur
M. Christophe GENTHON	Directeur de Thèse
Mlle Patricia MARTINERIE	Co-Directrice de Thèse



Avant de commencer ...

Je suis à l'heure actuelle à 14 000 km du Laboratoire de Glaciologie et c'est avec beaucoup de plaisir que je repense à ces quatre années passées à essayer de faire comprendre à mon modèle que le phytoplancton émet du DMS, que ce DMS doit être oxydé, transporté et qu'il serait vraiment bien qu'il me calcule des concentrations d'aérosols dans la glace antarctique, acceptables par rapport à ce qu'on peut y mesurer ...

Un modèle c'est un jouet super, mais qui peut s'avérer devenir extrêmement pénible quand il s'y met ...

Heureusement, pour ces moments de découragement, il y a toujours eu des chefs qui redonnent de l'espoir et qui donnent des solutions magiques pour renouer la communication avec cette satanée machine, des thésards en déroute dans les couloirs qui offrent des cafés, des compagnons de bureau qui relativisent, des glacios géniaux qui proposent une session carottage sur les plus beaux glaciers du monde et, en dehors des murs du LGGE, il y a les amis, les frères, la famille ...

Et puis, pour couronner le tout, quand tout va bien, quand le modèle a décidé de fonctionner, tout ce petit monde est quand même présent ...

Alors, si je suis là aujourd'hui, c'est grâce à chacun d'eux.

*J'avais envie de faire une "page de remerciements" originale mais je suis prise pas le temps ...
Je n'aime pas l'énumération détaillée classique que l'on écrit habituellement.*

Premièrement, parce que c'est toujours (ou presque) pareil :

On remercie la direction du laboratoire, Michel Fily et Jérôme Chapellaz, pour leur accueil et leur soutien au cours de ces années (je les remercie !),

les chefs de nous avoir fait confiance, d'avoir été présents, d'avoir passé tant de temps à relire, soutenir, conseiller (je les remercie également !),

les membres du jury (et en particulier Eric Wolff et Vincent-Henri Peuch) d'avoir pris le temps de lire minutieusement le tapuscrit final et de s'être intéressés à ce travail (je les remercie !).

On remercie les gens du labo pour leurs aides, leurs conseils, leur gentillesse ... En particulier la "team" CESOA pour le partage de leur vision des choses et, surtout, pour m'avoir permis de découvrir l'Antarctique, continent fabuleux ... (je les remercie !), ainsi que les glacios (Christian, Manu, Delph ... merci !) pour m'avoir hélicoptérée avec eux, mis des skis aux pieds et un carottier entre les mains.

On remercie la clique des thésards pour les pauses, les fous-rires, les cafés, les girafes du No Name et Cie (je les remercie tout plein !), les amis, les vrais, ceux qui sont toujours là et qui mettent des étoiles au fond des yeux (je les remercie aussi !).

Et puis (pourquoi toujours à la fin?), finalement, on remercie la famille, ses parents, pour leur soutien (parce que sans eux, on n'en serait pas là !), son frangin et son p'tit copain (de même, merci à eux !).

Deuxièmement, je ne me lancerai pas dans une énumération plus détaillée car j'ai essayé de remercier tout ce petit monde personnellement et oralement, du moins pour la plupart. Pour tous ceux que j'aurais pu oublier ou que je n'ai pas eu l'occasion de voir avant de partir, un grand MERCI aussi !!

Je viens de regarder et de calculer la longueur moyenne des paragraphes de remerciements inclus dans diverses thèses ... Je me situe plutôt dans la catégorie "cancres", même si j'ai réussi à faire mieux que mon "frère de thèse". Je n'aime pas bien ça, alors voici quelques photos qui tentent de mettre des couleurs sur des moments heureux au cours de ces années de thèse ...





Abstract

The mid and high-southern latitudes are still marginally affected by anthropogenic sulfur emissions. They are the only regions in the world where the natural cycle of the atmospheric sulfur may still be observed. Sulfur aerosols are well-known for their radiative impact, and thus interact with climate. Climate can in turn affect atmospheric sulfur sources, distribution and chemistry. Antarctic ice cores provide information on the evolution of climate and sulfur deposition at the surface of the ice sheet at glacial-interglacial time scales. The aim of this thesis is to develop and use modeling towards a better understanding of the atmospheric sulfur cycle in antarctic and sub-antarctic regions. Ice core data are used to validate model results under glacial climate conditions. An Atmospheric General Circulation Model (AGCM) coupled to a sulfur chemistry module is used : the LMD-ZT-Sulfur model, version 4. An update of both the physical and chemical parts of the model. The model was first performed. The impact of there changes on modelled sulfur cycle are evaluated for modern climate. Further, boundary conditions are adapted to simulate the atmospheric circulation and sulfur cycle at the Last Glacial Maximum, approximately 20,000 years ago. In the model, sulfur is found to be highly sensitive to antarctic sea-ice coverage, which is still poorly known during the ice age. An original dataset of ice-age sea-ice coverage was developed. Its impact on the oceanic emissions of dimethyl sulfide, main precursor of sulfur aerosols at high-southern latitudes, is discussed. Using the same oceanic sulfur reservoirs as for present day climate, the model broadly reproduces the glacial deposits of sulfur aerosols on the Antarctic plateau, suggesting little impact of climate on oceanic sulfur production in the Antarctic region. Sensitivity tests were carried out to draw an up-to-date status of major uncertainties and difficulties facing future progress in understanding atmospheric sulfur and climate.

Résumé

Les moyennes et hautes latitudes Sud sont les seules régions du monde pour lesquelles le cycle naturel du soufre atmosphérique peut encore être observé sans perturbation anthropique majeure. Les aérosols soufrés sont reconnus pour leur effet radiatif et interagissent ainsi avec le climat. Le climat peut lui aussi influencer les sources de soufre atmosphérique, la distribution des espèces soufrées dans l'atmosphère et leur chimie. L'analyse des carottes de glace en Antarctique permet de connaître les variations des dépôts d'aérosols soufrés au cours des cycles glaciaire-interglaciaire, il est ainsi possible d'étudier le cycle du soufre à travers le temps. L'objectif de ce travail est de contribuer à une meilleure compréhension du cycle du soufre des régions Antarctique et sub-Antarctique, grâce à l'utilisation d'un Modèle de Circulation Générale Atmosphérique couplé à un module de chimie du soufre, le modèle LMD-ZT-Soufre (version 4). Ce travail de thèse présente tout d'abord le passage à une version récente du MCGA et une mise à jour du module de chimie. L'impact de ces modifications sur la représentation du cycle du soufre pour le climat actuel a été analysé. Dans un deuxième temps, le modèle a été mis en oeuvre pour simuler le climat glaciaire et le cycle du soufre au Dernier Maximum Glaciaire, il y a 20 000 ans environ. Le soufre simulé montre une forte sensibilité aux conditions de couverture de glace de mer, encore mal connues pour cette période. Une représentation originale de la couverture de glace de mer a été testée et son impact sur les émissions océaniques de sulfure de diméthyle, précurseur majoritaire des espèces soufrées aux hautes latitudes Sud, a été discuté. Pour des concentrations en soufre dans l'océan équivalentes à celles d'aujourd'hui, le modèle représente correctement les variations glaciaire-interglaciaire des flux de dépôt des aérosols soufrés, suggérant un faible impact des changements climatiques sur la production océanique de soufre pour ces régions. Ces résultats permettent d'améliorer notre connaissance des interactions soufre-climat et de dresser un bilan des incertitudes et des inconnues, tant d'un point de vue chimique que météorologique ou physique.

Introduction

“Le climat de la Terre est-il en train de changer ?” Manifestement, oui. Grâce à un grand nombre d’observations, la communauté scientifique tend à confirmer la réponse à cette question et cherche à mieux comprendre la rapidité de ces changements. C’est également sur ces observations que l’on se base pour essayer de répondre à une question encore plus difficile : “Pourquoi le climat change-t-il ?”.

Un grand nombre des variables du système climatique a été mesuré directement et ce, depuis le milieu du XIX^e siècle : la température et la pression en surface pour commencer, et depuis une centaine d’années, sur presque toute la surface du globe, d’autres variables météorologiques telles que la hauteur des précipitations, la vitesse et la direction du vent, etc. Depuis la fin des années 1970, les données transmises par les satellites d’observation de la Terre ont progressivement permis d’obtenir un large éventail d’observations des diverses composantes du système climatique à l’échelle du globe. En outre, un nombre croissant de données paléoclimatiques, tirées entre autres des cernes des arbres, des coraux, des sédiments et des glaces, nous donnent des informations sur le climat qui existait sur Terre il y a des siècles, des millénaires.

Les observations ont également permis d’en apprendre plus long sur les facteurs qui peuvent être à l’origine des changements climatiques. Parmi eux, figurent l’augmentation de la concentration des gaz à effet de serre et des aérosols (particules microscopiques en suspension dans l’air), la fluctuation de l’activité solaire, etc., susceptibles de modifier le bilan radiatif de surface de la Terre et donc son climat. Ces observations font partie des éléments d’information nécessaires pour comprendre les variations climatiques dans le passé, et surtout, pour prévoir l’évolution future du climat.

L’ensemble de ces jeux de données couvre des périodes de durée variable et sont de qualité inégale. Par exemple, on ne dispose de mesures directes de l’éclairement spectral du soleil que pour les 20 dernières années environ. Ce n’est que vers le milieu du XX^e siècle qu’a débuté la surveillance régulière de la concentration atmosphérique en dioxyde de carbone. Quant à celle d’autres gaz homogènes persistants comme le méthane, elle a débuté plus tardivement encore. Les données paléoenvironnementales tirées des carottes glaciaires mettent en évidence les variations de la concentration de certains gaz à effet de serre au cours des millénaires précédents. Les séries chronologiques de données concernant des espèces ayant des temps de séjour relativement courts dans l’atmosphère (par exemple les aérosols) sont bien moins complètes, parce qu’elles sont d’une plus grande hétérogénéité spatiale et souvent plus difficiles à établir.

Tout changement climatique dû à l'activité humaine s'inscrit dans le contexte des variations naturelles du climat, qui se produisent à des échelles temporelles et spatiales fort diverses. La variabilité du climat peut résulter de fluctuations naturelles, comme des variations d'intensité du rayonnement solaire incident, des modifications de la teneur en aérosols à la suite d'éruptions volcaniques, ou d'interactions complexes entre les diverses composantes du système climatique, comme le couplage océan-atmosphère, etc. Le phénomène El Niño ou oscillation australe (ENSO) est un exemple de cette variabilité naturelle "interne" à des échelles de temps interannuelles. Pour distinguer les changements climatiques anthropiques des variations naturelles, il est nécessaire d'isoler le "signal" anthropique du "bruit de fond" que représente la variabilité naturelle du climat. Un moyen de d'étudier cette dernière en s'affranchissant du signal "anthropique" est d'étudier les climats du passé, en utilisant pour cela les observations paléoclimatiques. Contrainte par ces observations, la modélisation, en représentant mathématiquement de façon simplifiée le système climatique terrestre, est un outil précieux pour représenter les systèmes climatiques actuel et passé. L'étude de l'évolution du climat dans le passé nous permet ainsi de comprendre les mécanismes qui régissent les interactions entre ses différentes composantes : l'atmosphère, l'océan, la glace et les surfaces continentales. Mais elle s'inscrit aussi dans un contexte plus large, de compréhension des causes des changements climatiques et ainsi d'évaluation de l'impact des activités humaines sur l'évolution climatique future, au cours des prochaines décennies.

Constatant la remarquable stabilité du climat terrestre sur plusieurs millions d'années, *Lovelock et Margulis* [1974] ont émis l'hypothèse *Gaia*. La théorie *Gaia* propose une auto-régulation biologique des mécanismes de rétroaction du système climatique, faisant de la Terre un environnement stable [Lenton, 1998]. Les aérosols, interagissant avec le rayonnement solaire, sont étudiés en tant que facteurs d'impact climatique potentiels. Le soufre est une composante importante de ces aérosols atmosphériques, sous forme de sulfate, et la biosphère est très impliquée dans son cycle [Lovelock et al., 1972; Nguyen et al., 1978]. Une hypothèse, nommée CLAW (des initiales de ses auteurs : Charlson, Lovelock, Andreae et Warren), consistant en un mécanisme de rétroaction entre la production biogénique marine du soufre, les aérosols de sulfate et le climat a été proposée [Charlson et al., 1987]. Elle ne serait vérifiable que pour des régions où les émissions anthropiques sont négligeables. C'est le cas en région Antarctique, continent peu pollué, où la composante naturelle du soufre domine largement la composante anthropique. C'est vers la validation (ou non !) de cette hypothèse que nous porte l'étude et la compréhension du cycle biogéochimique du soufre en relation avec le climat.

Dans ce contexte d'étude, cette thèse vise à améliorer notre compréhension du cycle du soufre naturel, sa variabilité dans le temps, sa sensibilité aux changements climatiques, et ce, grâce à la modélisation. Le modèle utilisé est zoomé sur l'Antarctique et prend en compte les spécificités du climat des régions polaires. Travailler sur l'Antarctique permet de s'affranchir des émissions anthropiques [Cosme et al., 2002, 2005] mais également d'utiliser les données paléoclimatiques disponibles grâce

aux mesures faites dans les carottes de glace. Deux périodes climatiques sont étudiées : la période actuelle, et le Dernier Maximum Glaciaire, il y a environ 20 000 ans.

Table des matières

1	Le Soufre et le Climat	2
1.1	Le soufre atmosphérique	2
1.1.1	Les réservoirs de soufre	2
1.1.2	Le devenir du soufre atmosphérique	3
1.2	Impact du soufre atmosphérique sur le climat	5
1.2.1	Le forçage radiatif	5
1.2.2	Les aérosols soufrés, des agents de forçage climatique	6
1.2.3	L'hypothèse CLAW	9
1.3	Le cycle naturel du soufre aux hautes latitudes Sud	9
1.3.1	L'Antarctique en tant que terrain d'étude	10
1.3.2	La chimie du DMS	11
1.4	La modélisation du climat et de la chimie atmosphérique	13
1.4.1	Les débuts de la modélisation du climat	14
1.4.2	Les Modèles de Circulation Générale Atmosphérique	15
1.4.3	L'utilisation des MCGA pour la simulation des changements climatiques	17
1.4.4	Le Dernier Maximum Glaciaire	17
1.4.5	La modélisation du climat Dernier Maximum Glaciaire	18
1.5	Les objectifs de ce travail	19
2	Le Modèle LMD-ZT	22
2.1	Notre choix pour cette étude : le Modèle de Circulation Générale Atmosphérique LMD-ZT	22
2.2	État de l'art du modèle LMD-ZT Soufre	24
2.2.1	La grille à résolution variable	24
2.2.2	La partie dynamique	26
2.2.3	La partie physique	27
2.2.4	Les spécificités de la modélisation du climat des régions polaires	27
2.2.5	Les conditions aux limites physiques spécifiques au climat du Dernier Maximum Glaciaire	30
2.2.6	Le traitement du soufre	31

2.3	Conclusion du second chapitre	43
3	Étude de Sensibilité liée aux Mises à Jour du Modèle	46
3.1	Présentation des simulations	46
3.2	Les observations disponibles pour les moyennes et hautes latitudes Sud	47
3.3	Une nouvelle version du modèle de circulation générale atmosphérique	49
3.4	La mise à jour de la chimie du soufre et des processus de dépôt	49
3.4.1	Mises à jour de constantes cinétiques	52
3.4.2	Les produits d'oxydation du DMS	53
3.4.3	Les produits d'oxydation du DMSO	53
3.4.4	La chimie aqueuse	54
3.4.5	Les processus de dépôt	54
3.5	Résultats et discussion	55
3.5.1	Changement de version du Modèle de Circulation Générale Atmosphérique LMD-ZT	56
3.5.2	Les modifications du schéma chimique	64
3.6	Analyse de l'apport de l'oxydation du DMS par l'ozone dans le schéma chimique . .	81
3.6.1	Le DMS atmosphérique	81
3.6.2	Conséquences sur les concentrations en aérosols soufrés	86
3.6.3	Bilan	87
3.7	Le rapport $R [MSA]/[nss SO_4]$	88
3.7.1	Introduction	88
3.7.2	Comparaison avec les observations	89
3.7.3	Bilan	95
3.8	Conclusion du troisième chapitre	96
4	La Modélisation du Cycle du Soufre au Dernier Maximum Glaciaire	100
4.1	Les données des carottes de glace pour le Dernier Maximum Glaciaire	101
4.2	La représentation des flux de dépôt	103
4.3	Modélisation du cycle du soufre au Dernier Maximum Glaciaire	105
4.3.1	Les modifications apportées pour contraindre le modèle du cycle du soufre au Dernier Maximum Glaciaire	105
4.3.2	Les recommandations de PMIP	110
4.3.3	La couverture de glace de mer en climat glaciaire serait-elle mal représentée ?	111
4.3.4	La reconstruction d'un fichier de conditions aux limites de couverture de glace de mer	120
4.3.5	Résultats	121
4.4	Analyse de sensibilité du modèle	127
4.4.1	Présentation des simulations utilisées pour cette analyse de sensibilité	127

4.4.2	Résultats et discussion	128
4.5	Conclusion du quatrième chapitre	133
5	Conclusions générales et Perspectives	136
5.1	Conclusions générales	136
5.2	Perspectives	137
5.2.1	Un modèle plus complet de la chimie du soufre	137
5.2.2	Les processus de dépôt	139
5.2.3	Les concentrations océaniques de DMS	139
5.2.4	La simulation du cycle du soufre pour le climat du Dernier Maximum Glaciaire	140
	Liste des Figures	142
	Liste des Tableaux	148
	Références bibliographiques	150
	Annexes	170
A	Compte-rendu de la mission de terrain à Dome C (Janvier 2006)	170
B	Les stations antarctiques et sub-antarctiques	174
C	Première utilisation de LMDZ-INCA	176
C.1	Présentation de LMDZ-INCA	176
C.2	Premiers travaux : zoomer le modèle LMDZ-INCA-AER sur l'Antarctique	176
C.3	Perspectives	177

Chapitre 1

Le Soufre et le Climat

1.1 Le soufre atmosphérique

1.1.1 Les réservoirs de soufre

L'hydrosphère, la biosphère, l'atmosphère et l'asthénosphère sont des réservoirs de soufre. Les émissions de soufre dans l'atmosphère peuvent être naturelles ou anthropiques, océaniques ou continentales.

Actuellement, les émissions anthropiques de composés soufrés sur l'ensemble du globe représentent approximativement 60 à 70% des émissions totales de soufre [Bates *et al.*, 1992b; Rhode, 1999]. Elles sont liées à la combustion des énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon), à l'industrie (qui fabrique ou utilise des produits soufrés), aux feux de biomasse... Smith *et al.* [2001] ont estimé la tendance historique des émissions anthropiques de soufre entre 1980 et 2000. Si l'émission totale globale a peu varié, les émissions des pays occidentaux (Europe, Amérique du Nord) ont sensiblement diminué alors que la contribution de l'Asie est devenue dominante.

Ce travail porte sur la sensibilité du soufre aux changements climatiques, c'est pourquoi les émissions naturelles, bien qu'actuellement minoritaires, sont détaillées plus précisément ci-dessous.

1.1.1.1 L'océan

Les océans sont la principale source biogénique de soufre, qui est émis sous la forme de sulfure de diméthyle (CH_3SCH_3 , DMS). Le DMS provient du DMSP (diméthyle sulfoniopropionate) qui semble agir comme osmolyte pour certaines espèces de phytoplanctons : il est utilisé pour maintenir la pression osmotique interne des cellules en cas de changement de salinité [Saltzman, 1995]. Le DMSP serait relargué dans l'océan lors de la mort du phytoplancton et se transforme en DMS une fois dans l'eau par clivage chimique ou enzymatique. Cette production de DMS induit une forte sur-saturation de l'eau de mer par rapport à l'atmosphère. A cause d'un temps de vie très court dans l'eau de mer (photo-oxydation, activité bactérienne), seul le DMS produit près de la surface est susceptible d'être émis vers l'atmosphère [Liss *et Merlivat*, 1986]. Le flux de DMS vers l'atmosphère dépend

des conditions météorologiques (notamment le vent de surface) et de la couverture de glace de mer qui réduit la surface d'eau libre. Le flux global annuel de DMS océanique généralement prescrit ou simulé dans les modèles est de 10 à 40 TgS.an⁻¹ [Boucher *et al.*, 2002]. Cette fenêtre très large est liée à la difficulté de mesurer les concentrations de DMS dans l'océan.

L'oxysulfure de carbone (COS) et le disulfure de carbone (CS₂) peuvent également être relargués par l'océan, en quantités très inférieures au DMS. D'autre part, les particules de sel de mer (embruns marins), libérées dans l'atmosphère lorsque des bulles éclatent à la surface de l'eau, comportent des composés soufrés. Cependant, ces aérosols gros et lourds, se redéposent rapidement à la surface. Ils n'ont donc pas d'impact radiatif important mais peuvent intervenir en tant que catalyseurs de processus chimiques dans la couche limite atmosphérique.

1.1.1.2 L'activité volcanique

C'est la seconde source naturelle de soufre et les composés émis sont principalement du SO₂, mais aussi H₂S, CS₂, COS, S atomique et H₂SO₄. Selon les estimations de Andres *et Kasgnoc* [1998], le flux total des émissions volcaniques s'élèverait à environ 10,4 TgS.an⁻¹. En plus de ces émissions dites de bruit de fond, de grandes explosions volcaniques ont lieu sporadiquement (estimées au nombre de une tous les 10-15 ans). Elles peuvent jouer un rôle climatique important car leurs panaches peuvent atteindre de hautes altitudes. Ainsi, la dernière éruption stratosphérique en date est celle du Mont Pinatubo (1991, Philippines) ; elle a émis 20 Tg de SO₂ [Bluth *et al.*, 1997]) et induit un refroidissement d'environ 0,5°C de la troposphère en 1992 [McCormick *et al.*, 1995]. L'analyse des carottes de glace antarctiques permet d'estimer la quantité de dioxyde de soufre dans l'atmosphère et d'estimer l'impact climatique des grandes éruptions passées [Castellano *et al.*, 2004, par exemple].

1.1.1.3 Le sol et la biosphère continentale

Le sol et la biosphère sont également émetteurs de soufre dans l'atmosphère car le soufre fait partie des éléments nécessaires à la croissance des végétaux. Les flux globaux provenant de la biosphère sont mal quantifiés mais probablement faibles : 0,3 TgS.an⁻¹ [Bates *et al.*, 1992b], 1,2 TgS.an⁻¹ [Langner *et Rhodes*, 1991] ou 3,0 TgS.an⁻¹ [Mc Donald *et al.*, 2004].

1.1.1.4 Les feux de biomasse

Les inventaires ne font pas de distinction entre les feux de biomasse d'origine naturelle et anthropique. L'ensemble de ces flux est estimé à 2-3 TgS.an⁻¹ [Andreae *et al.*, 1990; Smith *et al.*, 2001].

1.1.2 Le devenir du soufre atmosphérique

Une fois dans l'atmosphère, les composés soufrés sont transportés par les vents et oxydés (Figure 1.1). Les oxydations de H₂S, CS₂ et COS conduisent toutes à la formation de SO₂. L'oxydation de SO₂ conduit exclusivement au sulfate particulaire (SO₄²⁻) : le SO₂ peut être dissout puis oxydé en

phase aqueuse ; il peut aussi être oxydé en phase gazeuse en acide sulfurique (H_2SO_4) qui évolue alors vers la phase particulaire, soit par nucléation (conversion gaz-particule), soit par condensation sur un aérosol pré-existant. Le schéma d'oxydation du DMS, lui, est plus complexe. Une fois dans l'atmosphère, il est oxydé par les radicaux hydroxyle (OH) et nitrate (NO_3), ainsi que par l'oxyde de brome (BrO) et l'ozone (O_3). Pour des atmosphères non polluées comme c'est le cas des hautes latitudes Sud, l'oxydation par le radical OH est prépondérante [Saltzman, 1995]. En fin de chaîne, l'oxydation du DMS produit des espèces stables : majoritairement des particules d'acide methanesulfonique ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, MSA) et de sulfate (SO_4^{2-}). L'oxydation du DMS est l'unique source de MSA dans l'atmosphère.

En ce qui concerne les espèces chimiquement stables comme le MSA et le sulfate à l'état particulaire, le seul puits existant est leur retour au sol, par simple dépôt sec ou par lessivage par les précipitations. Les autres espèces soufrées peuvent également être déposées au sol.

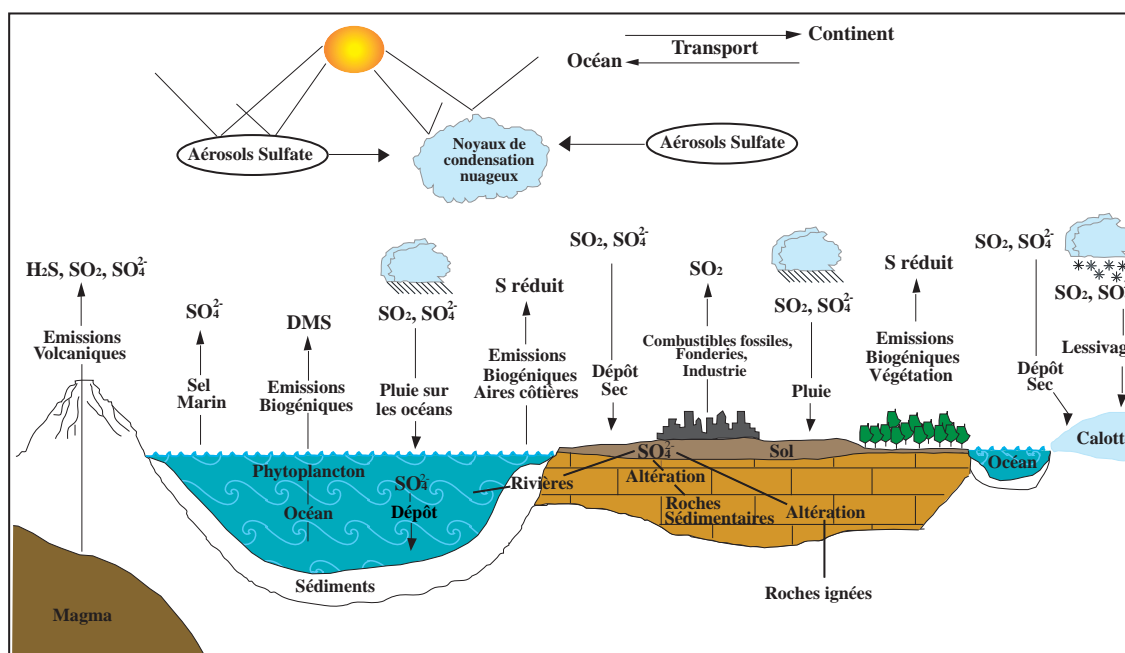


FIG. 1.1: Le cycle du soufre, adapté de Cullis et Hirschler [1980]

1.2 Impact du soufre atmosphérique sur le climat

1.2.1 Le forçage radiatif

Les définitions suivantes sur le forçage radiatif, et plus spécifiquement sur le forçage lié aux aérosols, sont issues du rapport du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat [IPCC, 2001; *Le Treut et al.*, 2007].

Le forçage radiatif (W.m^{-2}) du système climatique est défini comme une perturbation du bilan radiatif terrestre causée par une modification du système climatique (par exemple, de la composition de l'atmosphère) ou d'un paramètre externe (par exemple une variation de l'insolation). La surface de la Terre absorbe une partie du rayonnement solaire. Cette énergie est ensuite redistribuée par les circulations atmosphérique et océanique et renvoyée dans l'espace à de plus grandes longueurs d'onde (infrarouges). Ainsi, tout facteur qui modifie le rayonnement absorbé ou celui qui est renvoyé dans l'espace, ou encore qui modifie la redistribution de l'énergie dans l'atmosphère ou entre l'atmosphère, les terres émergées et les océans, peut influencer sur le climat. La Figure 1.2 présente les valeurs estimées du forçage radiatif depuis le début de l'ère industrielle (1750) jusqu'en 2000 pour les agents de forçage naturels et anthropiques quantifiables. Bien qu'elles ne soient pas incluses dans cette figure en raison de leur caractère épisodique, les éruptions volcaniques sont à l'origine d'un autre forçage naturel important.

Ainsi, l'augmentation des concentrations de gaz à effet de serre entraîne un forçage radiatif positif, qui contribue à réchauffer la basse atmosphère et la surface de la Terre. Les aérosols présents dans la troposphère, d'origines naturelle et anthropique, s'ils peuvent être également à l'origine d'un forçage positif (c'est le cas du carbone particulaire émis par la combustion des énergies fossiles), ont globalement tendance à favoriser un forçage radiatif négatif et un climat plus frais. A des échelles de temps beaucoup plus longues, les paramètres de l'orbite de la Terre autour du Soleil représentent aussi un agent de forçage, en contribuant à modifier la répartition saisonnière et méridienne du rayonnement solaire, générant des variations du climat à long terme, comme les cycles glaciaire-interglaciaire (environ 100 000 ans).

Face à une modification du forçage radiatif, le système climatique réagit selon des échelles de temps variables, en raison par exemple, de la grande capacité thermique des grands fonds océaniques ou de l'ajustement dynamique des nappes glaciaires. Toute modification du bilan radiatif de la Terre, notamment par suite d'un accroissement de la concentration des gaz à effet de serre ou des aérosols, influera sur le cycle hydrologique et les circulations atmosphérique et océanique à l'échelle du globe, ce qui ne manquera pas d'avoir des répercussions sur les conditions météorologiques ainsi que sur les régimes régionaux de la température et des précipitations. Nous nous focaliserons par la suite sur le forçage climatique imputé aux aérosols, et plus particulièrement aux aérosols soufrés.

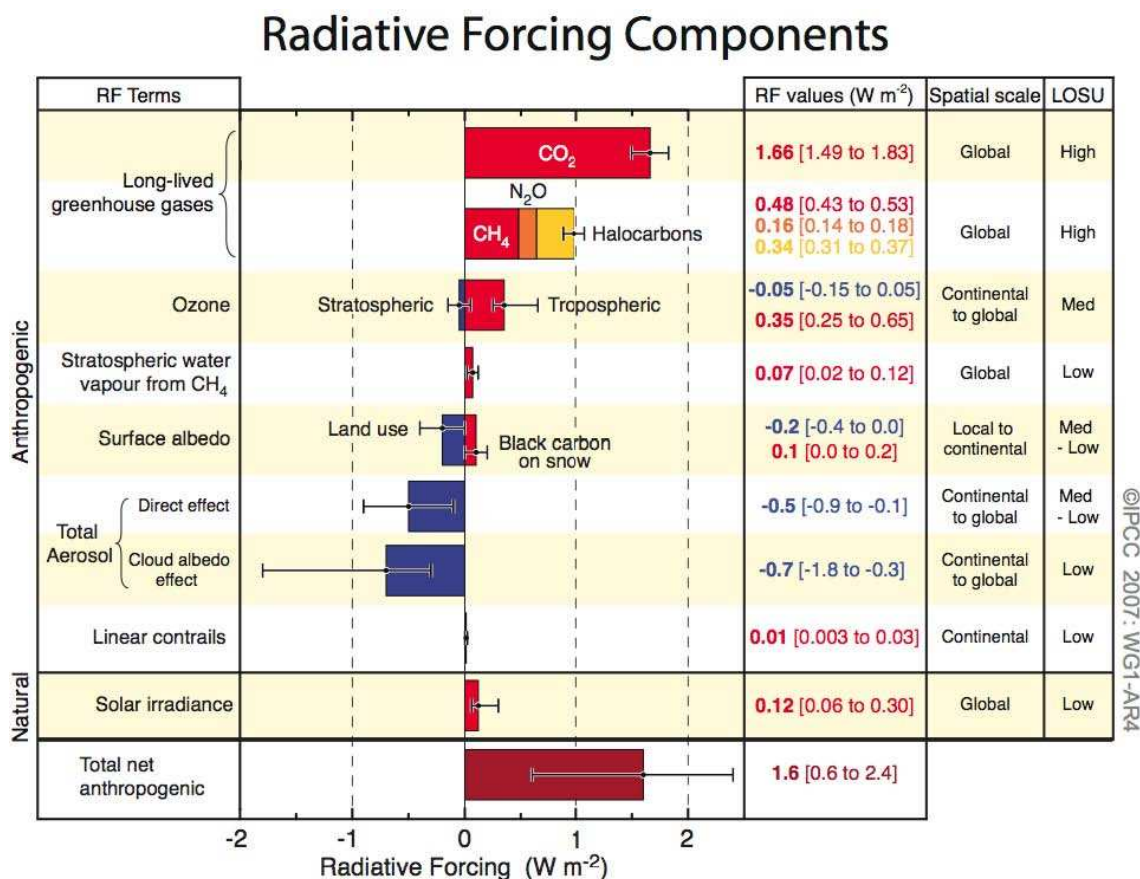


FIG. 1.2: Forçage anthropique et naturel du climat, de 1750 à nos jours. Les barres rectangulaires représentent les estimations des contributions de ces forçages, dont certains entraînent un réchauffement, et d'autres un refroidissement. La ligne horizontale sur les barres rectangulaires représente une fourchette d'estimations, basées sur (des fourchettes) de valeurs publiées et sur la compréhension des phénomènes physiques. Comme indiqué, le niveau général de compréhension scientifique varie considérablement entre les forçages [IPCC, 2007].

1.2.2 Les aérosols soufrés, des agents de forçage climatique

1.2.2.1 La notion d'aérosol

Les aérosols sont des particules solides ou liquides en suspension dans l'air. Ils ont une profonde influence sur le transfert de l'énergie radiative solaire et infra-rouge qui contrôlent les circulations atmosphérique et océanique et affectent directement le climat de la planète [Bates *et al.*, 1987]. Les aérosols atmosphériques sont le résultat de divers processus tant naturels (tempêtes de poussières, éruptions volcaniques,...) qu'anthropiques (combustibles fossiles, feux de biomasse,...). On estime que, depuis quelques années, les concentrations en aérosols troposphériques ont augmenté par suite d'émissions anthropiques accrues de particules (les aérosols dits primaires) et de leurs gaz précurseurs (à l'origine des aérosols dits secondaires, c'est-à-dire formés dans l'atmosphère) [IPCC, 2001]. Les aérosols subissent des transformations chimiques et physiques dans l'atmosphère, notamment à l'intérieur des nuages, et sont éliminés assez rapidement par les précipitations (généralement en l'espace d'une semaine) ou par dépôt au sol. En raison de la brièveté de leur séjour dans l'atmosphère

et de l'hétérogénéité de leurs sources, les aérosols ne sont pas répartis de façon homogène dans la troposphère. Les concentrations des aérosols primaires atteignent un maximum à proximité des lieux d'émission. Le forçage radiatif dû aux aérosols est fonction non seulement de leur répartition dans l'espace, mais aussi de la taille, de la forme et de la composition chimique des particules ainsi que des caractéristiques du cycle hydrologique (par exemple, la formation des nuages). Cette complexité du cycle des aérosols rend difficile l'estimation précise de leur forçage radiatif, tant sur le plan des observations que d'un point de vue théorique.

La taille des aérosols varie entre quelques nanomètres et plusieurs dizaines de micromètres. Une classification suivant un critère de taille a été établie par *Whitby* [1978] :

- Le mode fin inclut les particules de diamètre compris entre 0,005 et 0,05 μm . Ces dernières sont formées par conversion gaz-particule (nucléation). En raison de leur faible masse, elles ont tendance à diffuser de façon brownienne ou à se coller sur des obstacles, et ainsi à coaguler et condenser pour évoluer vers le mode d'accumulation.
- Le mode d'accumulation comprend les particules de diamètre compris entre 0,05 et 1 μm . Ces particules sont produites par coagulation ou condensation depuis le mode fin et disparaissent de l'atmosphère par lessivage ou dépôt sec.
- Le mode grossier regroupe les particules de diamètre moyen supérieur à 1 μm . Ce sont des particules primaires, le plus souvent produites par des processus mécaniques (soulèvement des poussières désertiques, volcaniques, industrielles ou des embruns marins par le vent). Elles évoluent peu dans l'atmosphère et sont éliminées essentiellement par sédimentation.

Les aérosols sont susceptibles d'intervenir sur le bilan radiatif de trois manières [*Charlson et Heintzenberg*, 1995] :

- le forçage direct.

En tant que matière particulaire en suspension dans l'air, ils diffusent et absorbent le rayonnement solaire et le rayonnement thermique infrarouge, modifiant l'albedo de la planète et l'effet de serre. L'absorption ou la diffusion des radiations solaires par les aérosols de la colonne atmosphérique entraînent des modifications des profils verticaux de température et en général un refroidissement de la surface ; la gamme de taille des particules appartenant au mode d'accumulation étant de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde du spectre thermique, ces phénomènes sont particulièrement efficaces avec ces aérosols. En revanche, ce sont les aérosols du mode grossier qui absorbent ou diffusent efficacement les radiations telluriques, augmentant ainsi l'effet de serre.

- le forçage indirect.

Certains aérosols (préférentiellement le mode d'accumulation) peuvent jouer le rôle de noyaux de condensation, en offrant une surface qui permet de condenser la vapeur d'eau ambiante. Ainsi, une augmentation du nombre de ces aérosols peut entraîner une augmentation du nombre des gouttelettes d'eau dans les nuages. Si la quantité d'eau liquide dans le nuage ne varie pas, les gouttelettes nuageuses seront donc plus nombreuses et plus petites ; par conséquent, leur surface totale, et donc l'al-

bedo du nuage, seront augmentés, ce qui induira un refroidissement de la surface de la Terre. D'autre part, les gouttelettes étant plus petites, elles atteindront moins facilement la taille critique au-delà de laquelle elles peuvent précipiter et la persistance du nuage sera augmentée. La couverture nuageuse moyenne sur la Terre sera donc plus importante. Selon l'altitude du nuage, ce processus peut refroidir ou réchauffer la surface terrestre.

- le forçage indirect *via* la chimie hétérogène.

Les aérosols peuvent servir de site réactionnel à des réactions chimiques, augmentant ainsi leurs vitesses. Dans la mesure où ces réactions déterminent les concentrations en agents de forçage radiatif, ce processus favorisera ou non un réchauffement climatique.

1.2.2.2 Les aérosols soufrés

Comme l'indique la Figure 1.2, le forçage radiatif dû à l'aérosol de sulfate est encore mal connu. Le cycle du sulfate est également complexe. Il est impliqué dans de nombreux phénomènes d'importance écologique et environnementale : la formation et le développement des nuages, les dépôts acides, la dégradation de la visibilité, la santé humaine, ... [Kerminen *et al.*, 1998].

Les aérosols soufrés sont reconnus comme étant les noyaux de condensation les plus importants dans la couche limite océanique [Charlson *et al.*, 1987]. Ils regroupent les aérosols de sulfate issus de l'oxydation du SO₂ atmosphérique (appelés aussi non-sea-salt sulfate, nss SO₄), les aérosols de sulfate issus des embruns océaniques ainsi que les aérosols de MSA et de sulfate (nss SO₄) issus de l'oxydation du DMS. Les aérosols provenant des embruns marins, du fait de leur taille importante (mode grossier), sédimentent rapidement et ont un impact radiatif faible [Charlson *et Heintzenberg*, 1995]. On ne parlera par la suite que du nss SO₄.

Les émissions anthropiques de SO₂, à l'origine d'une partie des aérosols de nss SO₄, représentent plus de la moitié des flux globaux de gaz soufrés dans l'atmosphère et deviennent négligeables aux moyennes et hautes latitudes Sud [Andreae, 1985; Cullis *et Hirschler*, 1980, cités par Charlson *et al.* [1987]]. Les sources naturelles non biologiques de soufre sont le volcanisme, qui représente environ 10-20% des flux naturels vers l'atmosphère, ainsi que les feux de biomasse, affectant en particulier l'Afrique du Sud et l'Amazonie.

Le précurseur naturel majoritaire des particules de nss SO₄ d'origine biologique est le DMS. Son oxydation produit également des particules de MSA. Ces aérosols secondaires appartiennent au mode d'accumulation. Ce mode affiche un grand rapport surface sur volume, autorisant un impact climatique important.

Les aérosols soufrés sont supposés affecter efficacement le climat pour plusieurs raisons : leur taille optimale, leur solubilité et leurs propriétés hygroscopiques en font des noyaux de condensation particulièrement efficaces. De plus, ils représentent la quasi-totalité des noyaux de condensation dans la couche limite marine [Charlson *et al.*, 1987] et dans la stratosphère, où ils s'accumulent entre 10

et 25 km d'altitude pour former la couche de Junge [*Junge et al.*, 1961].

1.2.3 L'hypothèse CLAW

Charlson et al. [1987] ont formulé l'hypothèse selon laquelle le réchauffement global, dû à l'augmentation des gaz à effet de serre, pouvait favoriser la production du DMS par la biosphère océanique, précurseur naturel majoritaire des aérosols soufrés. Cette hypothèse, appelée CLAW, part du postulat d'une quantité d'eau liquide nuageuse constante. Dans ce cadre, une augmentation de la quantité des aérosols soufrés entraîne une augmentation du nombre des noyaux de condensation (CCN) et donc de la surface totale des gouttelettes nuageuses. Les auteurs admettent l'idée que l'augmentation des CCN n'affecte que la diffusion du rayonnement solaire et non le rayonnement thermique infra-rouge car la plupart des nuages sont opaques aux infra-rouges. Ainsi, l'effet dominant d'une émission accrue de DMS serait une augmentation de l'albédo des nuages. Ce processus pourrait contre-balancer le réchauffement global en refroidissant ainsi la surface de la Terre. De plus, les aérosols de sulfate sont supposés quasi-transparents au spectre solaire, ils n'ont donc pas d'effet radiatif direct. Cette boucle de rétroaction est illustrée Figure 1.3. Bien que *Charlson et al.* [1987] qualifient ce système de "thermostat planétaire putatif", ils laissent une incertitude sur le signe de la rétroaction induite par la production biogénique de soufre. L'hypothèse CLAW n'est vérifiable actuellement que pour des milieux où les émissions anthropiques sont négligeables [*Charlson*, 1993], ces dernières masquant en effet les rétroactions attendues.

Les cycles glaciaire-interglaciaire peuvent apporter des arguments solides pour valider ou invalider l'hypothèse CLAW. En effet, la diminution de la surface d'océan libre de glace pendant le Dernier Maximum Glaciaire il y a environ 20 000 ans a pu entraîner une diminution des flux de DMS vers l'atmosphère, réduisant la concentration atmosphérique en aérosols soufrés et ainsi l'albédo des nuages. Cela a pu générer une augmentation relative de la température à la surface de la Terre, stabilisant le climat. Cependant, les changements climatiques ont également un probable impact écologique, affectant la production de DMS par le phytoplancton. En 1987, *Charlson et al.* ne disposaient pas de données permettant de définir précisément les processus qui régulent les émissions biologiques de DMS. Une étude récente de *van Rijssel et Gieskes* [2002] a montré que si la lumière et la température affectent le taux de croissance et la taille de cellules du phytoplancton producteur de DMSP, la production de DMSP elle-même ne dépend que de la température : à faible température, le DMSP s'accumule. Ces résultats suggèrent donc une rétroaction biologique sur le climat, mais positive, soit "déstabilisant" le climat.

1.3 Le cycle naturel du soufre aux hautes latitudes Sud

Dans le contexte actuel d'étude des responsabilités des activités humaines sur les changements climatiques, il est indispensable de quantifier l'importance des aérosols soufrés naturels sur le forçage climatique, afin de pouvoir ensuite évaluer l'impact spécifique des aérosols soufrés d'origine

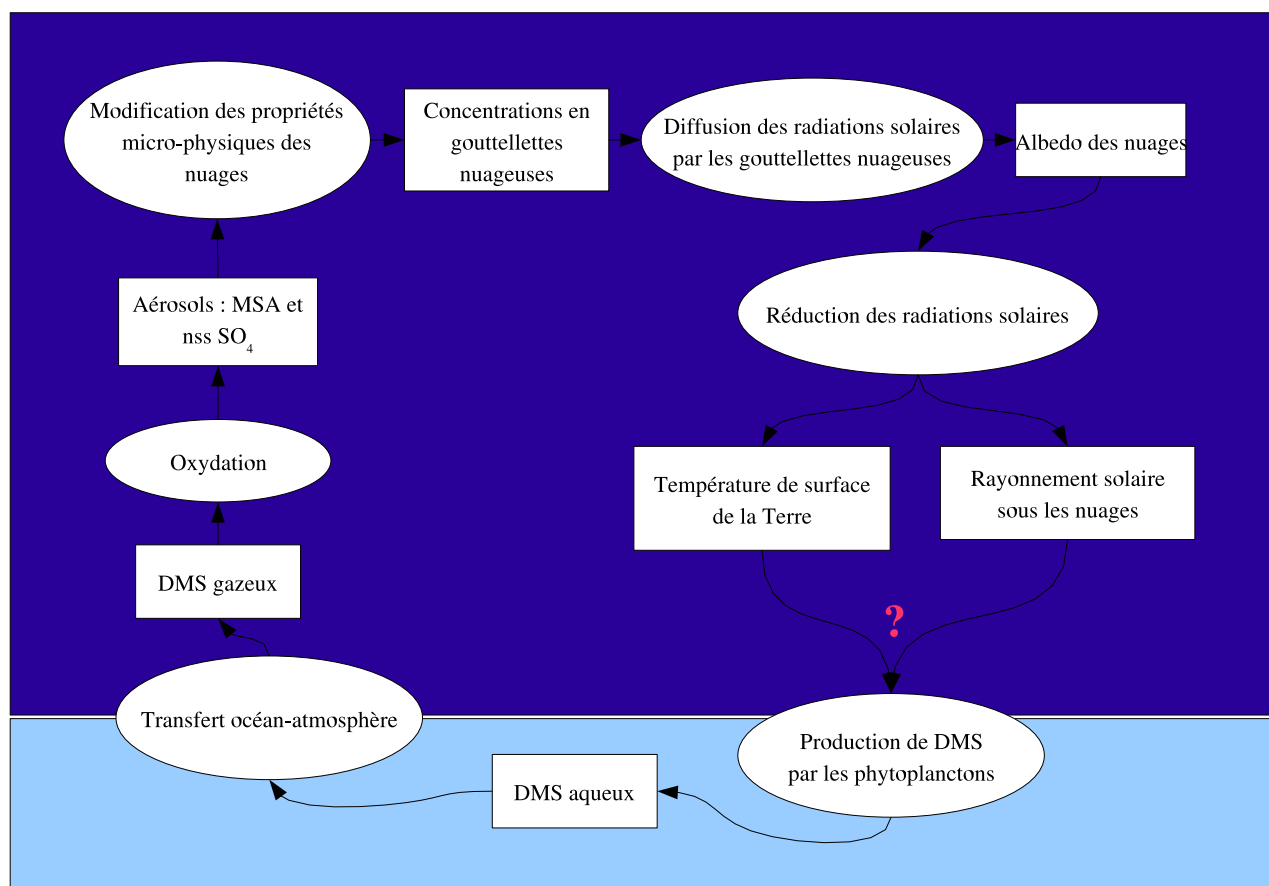


FIG. 1.3: Diagramme de la boucle de rétroaction suggérée par l'hypothèse CLAW, adapté de Charlson et al. [1987].

anthropique.

1.3.1 L'Antarctique en tant que terrain d'étude

Les hautes latitudes Sud ont été choisies comme terrain d'étude. Elles demeurent une région du globe peu exposée aux émissions anthropiques de soufre, pour plusieurs raisons :

- L'hémisphère Sud est globalement moins pollué que le Nord. 90% des émissions anthropiques de SO₂ se font dans l'hémisphère Nord et elles sont négligeables au sud de 45°S [Benkovitz et al., 1996]. De plus, dans la basse troposphère, les aérosols ont un temps de vie de quelques jours et l'essentiel du soufre anthropique est donc lessivé avant d'atteindre l'Antarctique.

- L'Antarctique est bien isolé climatiquement du reste de la planète. Un fort courant circumpolaire, lié aux violents vents d'Ouest ("quarantièmes rugissants" et "cinquantièmes hurlants") se développe sans entrave continentale à l'exception du resserrement entre la pointe de la Terre de Feu et la péninsule antarctique. A l'aide d'une méthode de rétro-transport, Cosme et al. [2005] ont suggéré que plus de 90% des composés soufrés en Antarctique de l'Est proviennent de l'océan.

Ainsi, seul le soufre d'origine naturelle est visible en Antarctique. C'est donc un lieu unique pour

l'étude de l'interaction entre le climat et le cycle du soufre, représentatif des périodes pré-industrielles.

En plus d'être peu pollué, l'Antarctique est recouvert d'une couche de glace, qui renferme des informations sur les conditions atmosphériques dans le passé. Les aérosols s'y déposent, soit par dépôt sec, soit par lessivage. L'accumulation des couches de neige chaque année fournit donc un enregistrement précieux de ces particules à travers le temps. Alors que le MSA n'est produit que par l'oxydation du DMS, le sulfate peut également être issu d'autres émissions, notamment les émissions volcaniques [Baroni *et al.*, 2007, par exemple]. Il a donc été proposé d'utiliser le MSA pour déterminer la fraction de sulfate provenant de l'oxydation du DMS [Saltzman *et al.*, 1986].

Cependant, la mesure des aérosols soufrés dans les carottes de glace est sujette à des incertitudes, notamment causées par une mauvaise connaissance des processus de dépôt et des effets de post-dépôt, encore mal quantifiés. Certaines couches de neige peuvent être emportées par le vent. Ce phénomène est problématique pour des sites de faibles taux d'accumulation tels que Dome C (123,21°E ; 75,06°S) où seulement 10 cm de neige environ se déposent chaque année. Par ailleurs, plusieurs études ont suggéré que le MSA serait mal conservé dans la neige et la glace après son dépôt [Wagnon *et al.*, 1999; Pasteur et Mulvaney, 2000; Weller *et al.*, 2004]. Cela pourrait être dû à la fixation des ions MS^- sur des particules (par exemple, des poussières minérales) et/ou à des processus de dépôt réversibles [Wolff *et al.*, 2006].

1.3.2 La chimie du DMS

Une fois émis dans l'atmosphère, le DMS est oxydé par voie radicalaire. Cette chimie est complexe et des incertitudes demeurent sur les mécanismes réactionnels ainsi que sur les produits d'oxydation [Atkinson *et al.*, 2006; Sander *et al.*, 2006; Barnes *et al.*, 2006]. L'oxydation du DMS peut être initiée par différents radicaux (OH, NO_3 , BrO, O_3 ,...). Quand les teneurs en NO_x sont faibles, comme c'est le cas pour les atmosphères non polluées, l'oxydation par le radical OH est prépondérante [Saltzman, 1995]. La Figure 1.4 présente un schéma d'oxydation simplifié (malgré son apparente complexité !) du DMS par les radicaux OH et NO_3 .

1.3.2.1 L'oxydation par le radical OH

Ce processus est complexe. L'étape initiale d'oxydation du DMS par le radical OH peut se développer selon deux mécanismes, communément appelés voie d'abstraction et voie d'addition [Sander *et al.*, 2006]. Contrairement à la voie d'abstraction, la voie d'addition nécessite la présence de O_2 [Atkinson *et al.*, 2006]. Ces deux réactions montrent une dépendance significative à la température [Barnes *et al.*, 2006] : la voie d'addition est favorisée pour les températures basses et domine la voie d'abstraction pour des températures inférieures à 290 K [Hynes *et al.*, 1986; Williams *et al.*, 2001; Albu *et al.*, 2006].

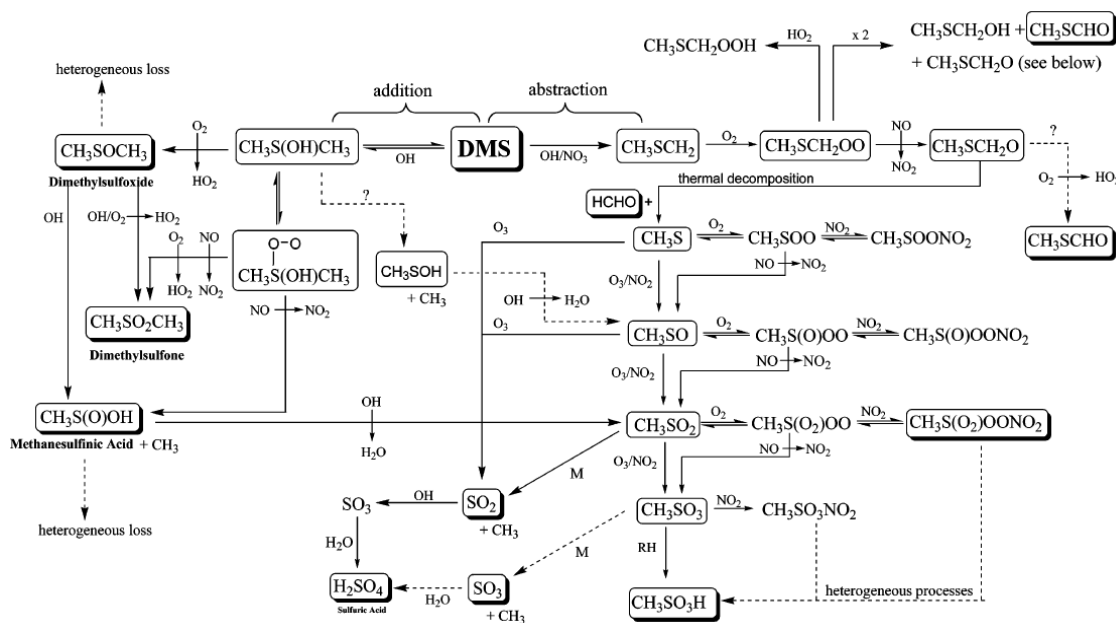


FIG. 1.4: Schéma simplifié de l'oxydation du DMS initiée par OH et NO₃. Les lignes en pointillés désignent les voies réactionnelles incertaines [Barnes et al., 2006].

- La constante de vitesse de la voie d'abstraction a été déterminée en absence d'O₂ [Hynes et al., 1986; Barone et al., 1996; Williams et al., 2001, par exemple]. Cette réaction produit le radical CH₃SCH₂, converti essentiellement en CH₃S pour des conditions atmosphériques. Saltzman [1995] suggère que le SO₂ soit le produit majoritaire de cette voie d'abstraction.

- Si la constante de vitesse de la voie d'addition est relativement bien connue [Hynes et al., 1986; Williams et al., 2001], ce n'est pas le cas de ses produits d'oxydation. En effet, les produits de réaction finaux dépendent des étapes d'oxydation des produits intermédiaires pour lesquels de multiples voies de réactions sont possibles et qui dépendent des conditions atmosphériques [Barnes et al., 2006]. Des études de terrain ont permis d'identifier un certain nombre de produits d'oxydation du DMS comme le dioxyde de soufre (SO₂), l'acide sulfurique (H₂SO₄), l'oxysulfure de diméthyle (CH₃SOCH₃, DMSO), le diméthylsulfone (CH₃SO₂CH₃, DMSO₂) et l'acide méthane sulfonique (CH₃S(O)₂OH, MSA) [Davis et al., 1998; Jefferson et al., 1998; Mauldin et al., 1999; Chen et al., 2000; De Bruyn et al., 2002, par exemple]. Arsene et al. [1999] suggèrent que le DMSO soit le principal produit de la voie d'addition.

Les produits d'oxydation du DMSO sont sujets à des incertitudes marquées. Lors de l'oxydation du DMS par OH, Urbanski et al. [1998], Arsene et al. [1999], Arsene et al. [2002] et Kukui et al. [2003] notent également la formation de quantités importantes d'acide méthanesulfinique (CH₃S(O)OH, MSIA) qu'ils attribuent à l'oxydation du DMSO par les radicaux OH et estiment négligeable la formation de DMSO₂. Les produits d'oxydation du MSIA sont soumis à de fortes incertitudes [Sander et al., 2006]. L'oxydation du MSIA par OH est susceptible de former du MSA et

du SO₂, mais *Arsene et al.* [1999] et *Kukui et al.* [2003] observent un rendement élevé en SO₂, une dépendance de cette production avec la température et suggèrent que l'oxydation du MSIA produise préférentiellement du SO₂. En revanche, *Davis et al.* [1998] et *Bardouki et al.* [1999] proposent une production significative de MSA à partir du DMSO. Plusieurs auteurs rapportent également le rôle potentiel d'un puits hétérogène du DMSO [*Ravishankara et al.*, 1997; *Davis et al.*, 1998; *Sciare et al.*, 2000] : le temps de vie du DMSO en phase aqueuse étant estimé entre 0,4 à 4 heures (contre 5 heures en phase gazeuse), ce processus hétérogène est susceptible de jouer un rôle important dans le schéma réactionnel. Le DMSO pourrait également condenser sur un aérosol [*Davis et al.*, 1998; *Sciare et al.*, 2000], puis s'oxyder en MSA particulaire [*Legrand et al.*, 2001].

1.3.2.2 Autres voies d'oxydation du DMS

D'autres espèces sont à même d'oxyder le DMS.

L'oxydation par le radical nitrate (NO₃) suit le chemin d'abstraction. Si NO₃ est rapidement détruit par photolyse le jour, sa concentration augmente fortement en absence de rayonnement solaire, effet qui combiné à sa haute réactivité en fait un oxydant important de la troposphère et un puits non négligeable pour le DMS.

Le DMS est également oxydé par l'ozone, en voie aqueuse produisant du DMSO [*Gershenzon et al.*, 2001] et en voie gazeuse produisant du SO₂ [*Martinez et Herron*, 1978]. Ces réactions ont un rôle important aux hautes latitudes Sud car pendant la nuit polaire, en l'absence des radicaux OH, l'ozone devient un oxydant privilégié du DMS.

Les composés halogénés et leurs oxydes peuvent également initier l'oxydation du DMS dans la troposphère marine. En particulier, la réaction entre le DMS et les radicaux BrO serait importante pour les conditions atmosphériques des hautes latitudes Sud et produirait préférentiellement du DMSO [*Barnes et al.*, 1991; *Toumi*, 1994; *Bedjanian et al.*, 1996; *Ingham et al.*, 1999].

1.4 La modélisation du climat et de la chimie atmosphérique

Si les observations nous permettent d'obtenir des informations sur les variables du climat ou sur les agents de forçage à l'origine des changements climatiques dans le passé comme pour l'actuel, seuls les modèles numériques peuvent nous fournir des estimations quantitatives des futures variations du climat. Une compréhension basique du bilan d'énergie du système terrestre permet à des modèles simples de calculer des variables moyennées globalement. En revanche, seuls des modèles de climat plus élaborés peuvent nous renseigner sur des phénomènes de rétroactions, à une échelle plus fine.

1.4.1 Les débuts de la modélisation du climat

Dufresne [2006] a retracé un historique de la modélisation du climat. Cette histoire commence au début du XIX^e siècle avec Joseph Fourier, qui formule les principes des lois physiques régissant la température de surface de la Terre [*Fourier*, 1827]. Il établit que la température s'ajuste pour équilibrer le bilan d'énergie à la surface. Ce bilan est dominé par deux phénomènes : l'absorption du rayonnement solaire, apportant de l'énergie au système climatique, et les échanges par rayonnement infra-rouge, qui contrôlent les pertes d'énergie vers l'espace [*Dufresne*, 2006]. Il en déduit que tout changement des conditions de surface peut entraîner un changement du climat. Un changement de l'énergie solaire incidente pouvant également changer le climat, il a proposé l'idée d'une température dans l'espace suffisamment élevée pour atténuer les éventuels changements d'ensoleillement. Cette hypothèse est aujourd'hui abandonnée, la température de l'espace ayant été évaluée à 3 K. J. Fourier évoque également le piégeage du rayonnement infra-rouge par l'atmosphère, ou effet de serre [*Dufresne et al.*, 2006]. Le rôle des changements d'ensoleillement sur les variations du climat ne sera admis que dans la seconde moitié du XX^e siècle.

A partir de ces travaux fondateurs et de la prise de conscience de l'impact des activités humaines sur le climat, de nombreuses études ont été menées tout au long du XIX^e et du XX^e siècle. A la fin du XIX^e siècle, Arrhénius estime, à l'aide d'un modèle simple, qu'un doublement de dioxyde de carbone atmosphérique provoquerait un réchauffement global de 5°C [*Arrhenius*, 1896]. Il a émis l'hypothèse que les variations des concentrations des gaz à effet de serre pouvaient jouer un rôle moteur sur les variations climatiques passées et futures. Ces premiers calculs étaient très imprécis et se révèlent aujourd'hui faux. C'est seulement depuis la fin des années 1980 que l'on sait calculer précisément les échanges par rayonnement à l'aide de codes de transfert radiatif et de bases de données spectrales, en spécifiant les caractéristiques des constituants de l'atmosphère et de la surface (gaz à effet de serre, nuages, aérosols, couverture neigeuse,...). Le pionnier de la formulation et de la résolution numérique des équations de la météorologie a été *Richardson* [1922, cité par *Cosme* [2002]]. Il a entrepris une analyse des équations nécessaires à la prévision des mouvements atmosphériques à court terme. A peu près à la même époque, les composantes du bilan énergétique du système climatique ont été décrites quantitativement par *Dines* [1917, 1929, cités par *Krinner* [1997]]. *Simpson* [1928] a travaillé sur la stabilité du système climatique et a ainsi posé les fondements de la science de la dynamique du climat. La première utilisation d'un Modèle de Circulation Générale Atmosphérique (MCGA) a été réalisée par *Phillips* [1956]. La modélisation résolvant les équations primitives de la circulation atmosphérique n'a pris son essor qu'au début des années 1960, au Geophysical Fluid Dynamics Laboratory à Princeton University, au National Center for Atmospheric Research à Boulder, Colorado, et à l'University of California à Los Angeles. Depuis, les MCGA sont en perpétuelle évolution, en lien avec l'acquisition de données et connaissances nouvelles, et avec les développements des calculateurs. L'introduction de schémas chimiques interactifs dans les MCGA a été développée dans les années 1990.

La modélisation de la chimie troposphérique du soufre

De nombreux modèles ont déjà été utilisés :

- A l'échelle locale pour interpréter des campagnes de mesures intensives [Davis et al., 1998, par exemple] pour l'Antarctique.
- A meso-échelle pour étudier la chimie des nuages produisant du sulfate [Tremblay et Leighton, 1986; Hegg et al., 1989; Chaumerliac et al., 1987, par exemple].
- A l'échelle régionale pour examiner la déposition acide [Chang et al., 1987; Venkatram et al., 1988; Carmichael et Kitada, 1986, par exemple].
- Et plus récemment à l'échelle globale ou au niveau d'un hémisphère, pour étudier l'effet des aérosols soufrés sur le climat [Langner et Rhodes, 1991; Taylor et Penner, 1994; Benkovitz et al., 1994; Pham et al., 1995; Feichter et al., 1996; Chin et al., 1996; Kasibhatla et al., 1997; Roelofs et al., 1998; Koch et al., 1999; Barth et al., 2000; Chin et al., 2000; Rasch et al., 2000; Boucher et al., 2002; Cosme et al., 2002; Gondwe et al., 2004; Kloster et al., 2006, par exemple].

Des améliorations de la description et de la compréhension des processus de production des aérosols de sulfate n'ont eu de cesse depuis le travail pionnier de Langner et Rhodes [1991]. La résolution spatiale et temporelle des modèles s'est accrue, la paramétrisation des nuages a été améliorée [Feichter et al., 1996] ainsi que la description des réactions en phase gazeuse [Pham et al., 1995; Chin et al., 1996; Roelofs et al., 1998; Boucher et al., 2002], des réactions en phase aqueuse [Feichter et al., 1996; Roelofs et al., 1998], des dépôts humides [Chin et al., 1996; Feichter et al., 1996] et secs [Chin et al., 1996; Kasibhatla et al., 1997; Roelofs et al., 1998] et du transport convectif [Barth et al., 2000].

1.4.2 Les Modèles de Circulation Générale Atmosphérique

Pour l'étude d'un système aussi complexe que celui du climat, on a recours à un modèle qui est une représentation mathématique simplifiée du système climatique terrestre. Le degré avec lequel le modèle peut simuler des réponses du système climatique dépend du degré de compréhension des processus physiques, géophysiques, chimiques et biologiques qui le gouvernent. Les modèles de climat tri-dimensionnels sont basés sur des lois physiques représentées par des expressions mathématiques résolues sur une grille à 3 dimensions couvrant l'ensemble du globe. Dans les modèles les plus récents, les composantes majeures du système climatique sont représentées par des sous-modèles (atmosphère, océan, surface continentale, cryosphère et biosphère) interagissant entre eux (échanges de chaleur, de quantité de mouvement, évaporation, précipitations, écoulement vers les rivières, fonte des glaciers...). La Figure 1.5 montrent les évolutions passées et présentes des modèles de climat ainsi que les possibilités futures [IPCC, 2001].

Les Modèles de Circulation Générale Atmosphérique (MCGA) sont par définition les modèles globaux les plus complets de la physique de la composante atmosphérique du système climatique. Cependant, la chimie atmosphérique n'y est généralement pas prise en compte. Or, il s'avère difficile de passer outre au vu de l'importance des interactions entre la chimie et le climat. Les premières

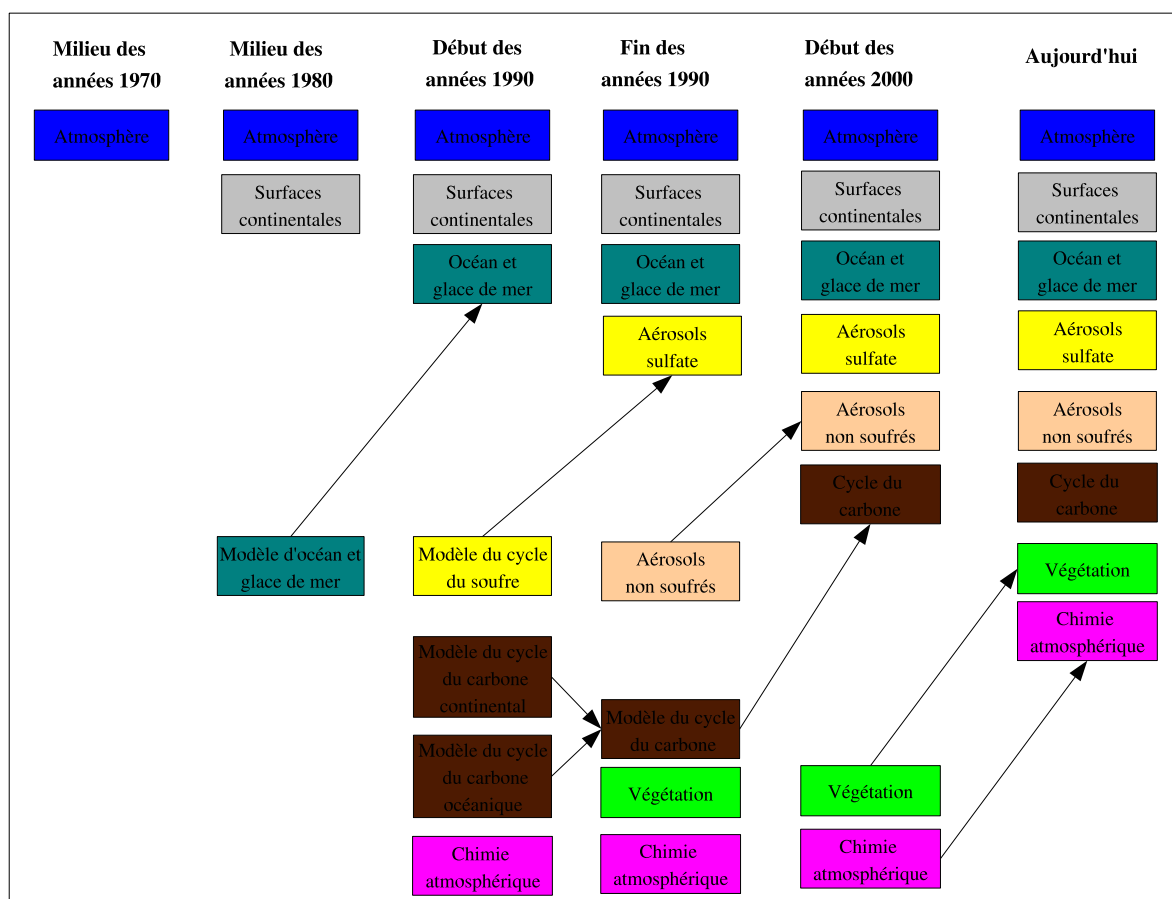


FIG. 1.5: Le développement des modèles de climat ces dernières 25 années. Ce schéma montre comment les composantes ont été développées d'abord séparément puis couplées. Figure adaptée de IPCC [2001].

études de modélisation du soufre ont été réalisées à l'aide de modèles de chimie-transport dits "off-line" [Langner et Rhodes, 1991; Chin et al., 1996; Chuang et al., 1997; Pham et al., 1995; Kasibhatla et al., 1997]. Le transport des espèces est alors effectué en utilisant des champs météorologiques issus d'une climatologie, qui ne sont donc pas calculés interactivement par le modèle. Une telle approche ne peut donc pas rendre compte de la rétroaction de la chimie atmosphérique sur le climat. On utilise maintenant préférentiellement un MCGA, dans lequel un schéma chimique "on-line" est intégré. En effet, dans un MCGA, les paramètres climatiques sont calculés directement. Beaucoup plus de détails physiques et temporels concernant les processus, influant sur la formation des aérosols et leurs interactions avec les nuages, le climat et la chimie, peuvent être intégrés dans ce type de modèles. Ils permettent donc de fournir un haut niveau de pertinence comparé à la plupart des modèles "off-line".

Les modèles "off-line" sont plus économes en temps de calcul et peuvent permettre de simuler précisément des situations météorologiques réelles s'ils sont forcés par des observations. Pour des périodes moins bien documentées comme le DMG, un MCGA est nécessaire soit directement, soit indirectement en utilisant ses résultats pour forcer un modèle de chimie-transport (CTM).

1.4.3 L'utilisation des MCGA pour la simulation des changements climatiques

Face à la diversité des résultats obtenus avec différents modèles pour les études de doublement de CO₂, la modélisation des climats passés offre la possibilité de tester la sensibilité climatique des modèles sous des conditions climatiques autres que celles qui prévalent actuellement, et pour lesquelles une validation partielle par des mesures est possible. La précision des estimations paléoclimatiques est certes bien moindre que celle obtenue avec les observations actuelles, mais elle fixe des bornes de variations et permet d'évaluer la capacité des modèles à représenter un climat différent. Les modèles de climat représentent aussi une aide à l'interprétation des données paléoclimatiques, en permettant de reconstruire l'ensemble du système atmosphérique, alors que les données n'en donnent qu'une vision parcellaire. Ils permettent également de tester l'effet de différents processus. La confrontation des résultats du modèle aux données expérimentales permet alors d'améliorer progressivement notre compréhension de la physico-chimie de l'atmosphère.

Les MCGA ont le désavantage d'être extrêmement chers en temps de calcul. Il est donc difficile de concevoir des simulations du climat à très long terme. Une solution est de réaliser des simulations paléoclimatiques "instantanées", c'est-à-dire des simulations relativement courtes de la circulation atmosphérique et/ou océanique pour une période climatique différente de la nôtre. Il est alors nécessaire de bien connaître les conditions aux limites imposées au modèle (l'extension des calottes glaciaires, les concentrations atmosphériques des gaz à effet de serre, les températures de surface des océans, . . .) et de posséder des données paléoclimatiques fiables concernant l'état de l'atmosphère (indicateur de température, précipitation, vent par exemple) pour valider les résultats. C'est notamment le cas du Dernier Maximum Glaciaire, il y a environ 20 000 ans, période sur laquelle porte une partie de notre étude.

Ces simulations paléoclimatiques ont plusieurs objectifs :

- Étudier la réponse de l'atmosphère à un forçage climatique différent et donc fournir des renseignements sur le fonctionnement du système climatique et de sa sensibilité.
- Aider à mettre en évidence certains problèmes du modèle (processus manquants, biais des résultats, . . .).
- En cas de résultats satisfaisants, établir un deuxième "étalonnage" du modèle (le premier étant, bien sûr, le climat actuel).
- Interpréter les données paléoclimatiques.
- Appliquer ensuite ce modèle mieux validé à des états climatiques inconnus comme ceux du futur.

1.4.4 Le Dernier Maximum Glaciaire

Le Dernier Maximum Glaciaire (DMG), il y a environ 20 000 ans, est défini comme le maximum d'extension des calottes de glace pendant la dernière glaciation (période géologique du Würm

ou Wisconsin). Les conditions du DMG ont probablement persisté durant environ 2 000 ans. A cette période, tout le nord de l'Europe, la quasi-totalité du Canada et la moitié nord de la plaine Sibérienne de l'ouest, étaient recouverts par de vastes calottes de glace, qui s'étendaient jusqu'au sud des Grands Lacs d'Amérique du Nord, à l'embouchure du Rhin et de la rivière Anabar en Russie. Les calottes de glace recouvraient l'Islande, l'extrémité sud des Iles Britanniques, alors que la calotte patagonienne couvrait le sud du Chili jusqu'à environ 41° Sud. La glace dominait également au Tibet, au Baltistan, au Ladack et sur le plateau andin. En Afrique, en Asie de l'Est et du Sud, beaucoup de plus petits glaciers existaient, spécialement dans l'Atlas, les montagnes Bale et en Nouvelle Guinée. Le pergélisol (sous-sol gelé en permanence) recouvrait l'Europe, du sud de la calotte jusqu'au sud de Budapest et jusqu'à Pékin. En Amérique du Nord, les gradients méridiens de température étaient si importants que le pergélisol ne persistait pas très loin du Sud de la calotte, sauf à des altitudes élevées. Le climat du DMG était globalement très sec et généralement froid. La plupart des zones désertiques étaient plus étendues qu'aujourd'hui. L'extension des calottes de glace était liée à une diminution des volumes des océans.

Dans les années 1970-1980, un projet de recherche nommé CLIMAP (Climate Long range Investigation, Mapping, and Prediction) a permis de reconstruire une carte des conditions climatiques du DMG. Une grande collection de données issues de carottes sédimentaires a permis de reconstruire des cartes de conditions de surface océaniques, de végétation, ... [CLIMAP, 1981]. La reconstruction des températures de surface et de superficie de glace de mer au DMG de CLIMAP [1981] a longtemps été la représentation des conditions de surface des océans en climat glaciaire la plus utilisée [Yin et Battisti, 2001] pour modéliser le climat du DMG.

1.4.5 La modélisation du climat Dernier Maximum Glaciaire

De nombreuses études de modélisation ont porté sur l'état du climat au Dernier Maximum Glaciaire (DMG), au niveau de l'hémisphère Nord [Krinner et Genthon, 1998; Dong et Valdes, 1998; Kageyama et al., 1999; Kitoh et al., 2001; Toracinta, 2004, par exemple] ou de l'hémisphère Sud [Krinner et Genthon, 1998; Wyrwoll, 2000; Wardle, 2003, par exemple]. Elles ont permis de mettre en évidence l'impact des variations lentes du mouvement de la Terre autour du Soleil sur les changements d'intensité de la mousson ou de montrer le rôle de la diminution de la teneur en CO₂ dans le refroidissement survenu au DMG. Il peut paraître surprenant de s'intéresser à des périodes aussi reculées et à des changements climatiques aussi importants, mais il faut remonter à cette période pour atteindre un refroidissement de la surface de la Terre de 4 à 5°C, comparable en amplitude au réchauffement de 2 à 5°C prévu pour un doublement de la concentration en CO₂.

Le projet PMIP (Paleoclimate Modelling Intercomparison Project) est né en 1991 de la volonté d'une dizaine de groupes de modélisation du climat, appartenant à divers pays, de collaborer pour avancer dans la compréhension des mécanismes de climat et leur représentation par des modèles

de circulation générale de l'atmosphère. Il s'agissait de réaliser les mêmes expériences numériques en situation paléoclimatique, de façon à pouvoir comparer les résultats obtenus par différents modèles et étudier l'impact des différentes paramétrisations utilisées dans les modèles. Ce projet permet de proposer ainsi des conditions aux limites et des banques de données pour des comparaisons modèles-observations [Joussaume et Taylor, 1995]. Les MCGA ne simulent qu'une partie du système climatique, ce qui nécessite que l'état des autres composantes du système (océans, cryosphère, biosphère) soit prescrit. Ceci impose d'étudier des "instantanés" dans le passé pour lesquels ces conditions peuvent être reconstituées à partir des données paléoclimatiques. Le projet PMIP a porté ainsi sur deux extrêmes climatiques relativement bien documentés : le DMG, il y a 20 000 ans environ, et le climat d'il y a 6 000 ans. La simulation du DMG permet d'évaluer la capacité des modèles à simuler un extrême de froid et de comparer les rétroactions mises en jeu en réponse à une diminution de la concentration en dioxyde de carbone et à la présence de calottes de glace de 2 à 3 000 mètres d'épaisseur sur le nord de l'Amérique et de l'Europe. La simulation du climat d'il y a 6 000 ans, elle, a été définie comme une expérience de sensibilité à un changement de répartition saisonnière de l'insolation reçue au sommet de l'atmosphère.

Le projet suivant, PMIP2, reprend les mêmes périodes climatiques mais intercompare des modèles de circulation générale atmosphérique et océanique, et des modèles de complexité intermédiaire.

L'analyse des résultats issus de ces projets permet de mettre en évidence les caractéristiques du climat glaciaire. Les résultats de l'intercomparaison entre les différents modèles ont montré un réchauffement global glaciaire-interglaciaire entre 3,1 et 6,4°C selon les modèles. *Masson-Delmotte et al.* [2006] ont estimé la variation de la température annuelle au-dessus des régions polaires durant les variations climatiques passées et futures. Au-dessus des calottes polaires, le réchauffement depuis le DMG est plus important que sur le reste du globe ; le Groenland subit un réchauffement plus important que l'Antarctique. D'après l'étude menée par *Masson-Delmotte et al.* [2006], le rapport entre les températures glaciaires au-dessus du Groenland et la valeur correspondant à la moyenne globale de l'augmentation de température annuelle serait compris entre 2,1 et 5 selon les modèles. Pour l'Antarctique central, le rapport médian évolue entre 1,2 et 1,9.

1.5 Les objectifs de ce travail

Cette première partie introductive a permis de présenter les différentes sources du soufre atmosphérique, avant de se concentrer plus spécifiquement sur le soufre d'origine naturelle. Les aérosols soufrés sont reconnus en tant qu'agents de forçage radiatif, pouvant ainsi affecter le climat. Il est donc indispensable d'évaluer précisément leur impact sur le climat et c'est là l'un des objectifs du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat. Pour ce faire, il est nécessaire d'étudier le cycle du soufre et ses changements à travers deux climats différents et connus : un climat passé, comme celui du Dernier Maximum Glaciaire et le climat actuel, en ne considérant alors que le cycle du soufre d'origine naturel, afin de permettre une comparaison adéquate. Pour cela, les hautes lati-

tudes Sud sont choisies comme terrain d'étude et le Modèle de Circulation Générale Atmosphérique LMD-ZT, couplé à un module de chimie troposphérique du soufre est utilisé.

Ce travail vise trois objectifs :

- (1) Obtenir un modèle capable de représenter le cycle biogéochimique du soufre aux moyennes et hautes latitudes Sud, pour un climat actuel et un climat glaciaire.
- (2) Étudier la variabilité du cycle du soufre en relation avec les changements glaciaire-interglaciaire et discuter l'hypothèse CLAW.
- (3) Établir un bilan des inconnues expérimentales et théoriques, limitant la compréhension du cycle du soufre et de ses interactions avec le climat.

Le Modèle de Circulation Générale Atmosphérique LMD-ZT, couplé à un modèle de chimie du soufre, est l'outil de travail de cette thèse. La version disponible au début de ma thèse sera présentée dans le chapitre 2, ainsi que les spécificités nécessaires à la représentation d'un climat polaire et les modifications apportées afin de simuler le cycle du soufre il y a 20 000 ans.

Dans le chapitre 3, les différentes améliorations apportées au modèle pendant cette thèse seront présentées, et la sensibilité du modèle à ces modifications sera discutée : l'utilisation d'une version récente de LMD-ZT, la mise à jour du code chimique et enfin les modifications de la paramétrisation des phénomènes de dépôt sont à l'origine de variations des concentrations simulées des espèces soufrées par rapport à celles obtenues avec la précédente version publiée [*Cosme*, 2002].

Une dernière partie portera sur les résultats de simulations du cycle du soufre au Dernier Maximum Glaciaire. Des concentrations de champs d'oxydants glaciaires sont calculées. Une représentation originale de glace de mer est construite et utilisée en tant que conditions aux limites. Une analyse de la sensibilité du modèle à la couverture de glace de mer et son impact sur les émissions de DMS, ainsi qu'aux oxydants, est réalisée et les variations glaciaire-interglaciaire de la saisonnalité du cycle du soufre dans l'atmosphère sont discutées.

Chapitre 2

Le Modèle LMD-ZT

2.1 Notre choix pour cette étude : le Modèle de Circulation Générale Atmosphérique LMD-ZT

Quantifier l'impact des espèces soufrées sur le climat nécessite l'utilisation d'un modèle à trois dimensions, au maillage assez fin, décrivant la distribution des composés soufrés. La modélisation du cycle atmosphérique du soufre doit prendre en compte les flux d'émission, le transport et le schéma chimique décrivant l'oxydation et le dépôt des espèces.

Pour interpréter les signaux enregistrés dans les carottes de glace, ce modèle doit aussi permettre de prendre en compte les changements climatiques passés afin de mieux comprendre leur impact sur la chimie du soufre.

Les sites de mesures en espèces soufrées en Antarctique sont disparates. Certaines stations côtières, comme Dumont d'Urville, bénéficient d'un programme d'observation très actif (CESOA, Étude du cycle atmosphérique du soufre en relation avec le climat aux moyennes et hautes latitude Sud). Ainsi, un modèle régional aurait pu être utilisé afin de cibler une telle zone riche en données. Cependant, du fait notamment de la nuit polaire pendant l'hiver austral, les espèces chimiques ont des durées de vie pouvant être longues. Elles peuvent ainsi être transportées sur de grandes distances. Ce phénomène ne peut être pris en compte que par un modèle global. En outre, l'utilisation d'un modèle régional nécessite des conditions aux limites latérales, aux bords de la région : ces données sont disponibles pour la représentation du climat actuel (par exemple les données d'analyses ou de ré-analyses météorologiques de l'ECMWF, European Center for Medium range Weather Forecasts), et les sorties d'un MCGA auraient pu être utilisées pour le climat glaciaire. Cependant, pour des raisons d'opportunité et de cohérence avec le groupe modélisation du LGGE et parce que LMD-ZT est opérationnel pour la représentation de l'Antarctique, ce MCGA a été choisi comme outil de travail. De plus, la possibilité de zoomer sa grille sur notre région d'intérêt fait de lui un modèle semi-régional et néanmoins à couverture globale, sans problème de conditions limites.

Les MCGAs sont les modèles les plus complets de la composante atmosphérique de l'ensemble du globe. Ils peuvent être intégrés dans les modèles "système terre", actuellement en cours de développement, qui prennent en compte les couplages avec l'océan, la biosphère, la chimie atmosphérique, ... Mais pour des raisons de coût numérique, les modèles d'atmosphère inclus dans ces modèles "système terre" sont encore souvent simplifiés pour des simulations longues et leur résolution est faible (voir par exemple, [Donnadieu *et al.*, 2004; Rahmstorf *et Ganopolski*, 2004]). Les MCGAs simulent explicitement la circulation atmosphérique à une échelle de temps liée à la résolution du modèle. L'échelle temporelle des mouvements atmosphériques (par exemple : transport d'énergie, d'humidité, ...) est de l'ordre de la journée. Le modèle doit avoir un pas de temps du même ordre de grandeur, et donc beaucoup plus petit que l'échelle temporelle du climat (quelques années au moins). En pratique, le pas de temps d'un MCGA est encore plus petit pour deux raisons : premièrement, il existe des processus à très petite échelle temporelle, comme les cycles diurnes, qui ont un fort impact sur les espèces chimiques à courte durée de vie, les processus convectifs et turbulents. Deuxièmement, pour garantir la stabilité numérique du modèle, le critère Courant-Friedrich-Lewy [Courant *et al.*, 1928] impose un pas de temps de l'ordre de quelques minutes à une heure selon la résolution spatiale et la formulation numérique du modèle. Les MCGA sont donc coûteux en temps de calcul et il est difficile de réaliser avec eux des simulations du climat à très long terme.

Selon l'échelle de temps considérée, il faudra utiliser des modèles de plus en plus complexes. Pour des simulations de quelques années (c'est le cas dans cette étude), des MCGAs peuvent être utilisés seuls en imposant les températures de surface de l'océan et sa couverture de glace de mer comme conditions aux limites. Pour des simulations allant jusqu'à la centaine d'années, les MCGAs doivent être couplés avec des modèles de circulation générale océanique (MCGOs), ou plus simplement, avec un modèle des couches supérieures des océans. Pour des simulations encore plus longues, les rétroactions avec d'autres composantes du système climatique deviennent non négligeables, comme la réponse de la biosphère et des calottes de glace au forçage atmosphérique. L'augmentation de la complexité d'un modèle allant de pair avec l'élévation du coût numérique, la résolution de ces modèles couplés est réduite afin que le temps de calcul demeure raisonnable.

Le modèle utilisé ici est le Modèle de Circulation Générale Atmosphérique (MCGA) LMD-ZT développé par le Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD). Il a la particularité de proposer une grille variable qui permet un zoom (Z) sur une région d'intérêt (ici, l'Antarctique). Il comprend également un schéma de transport de traceurs (T). La représentation du climat des hautes latitudes Sud a été améliorée et des spécificités ont été mises en place afin de représenter un climat glaciaire [Krinner *et Genthon*, 1998]. Un schéma du cycle du soufre atmosphérique, avec des concentrations en oxydants imposées, a été développé pour ce modèle [Boucher *et al.*, 2002]. Emmanuel Cosme a validé ce schéma chimique pour un climat actuel aux hautes latitudes Sud, avec une version (3.3) du modèle LMD-ZT antérieure à celle utilisée pour ce travail (version 4) [Cosme *et al.*, 2002].

Le choix de ce modèle est basé sur quatre arguments :

- Ce modèle global avec zoom sur l'Antarctique permet d'obtenir une description explicite tridimensionnelle du cycle du soufre en Antarctique. En effet, la durée de vie des espèces considérées va de quelques jours en été à quelques semaines en hiver, pendant la nuit polaire. Ceci nécessite un maillage fin sur l'Antarctique et une large couverture de l'océan austral.
- Ce modèle a été adapté et validé pour la simulation du Dernier Maximum Glaciaire [*Krinner et Genthon*, 1998]. Notons que dans le but de valider le cycle du soufre actuel, *Cosme et al.* [2002] ont forcé le modèle par des analyses météorologiques aux moyennes latitudes Sud. Ici, dans un but de cohérence entre les simulations pour le présent et pour le DMG, les champs météorologiques sont calculés sans forçage latéral.
- Un schéma du cycle du soufre à oxydants imposés [*Boucher et al.*, 2002; *Cosme et al.*, 2002] est beaucoup moins coûteux en temps de calcul qu'un modèle complet de chimie atmosphérique comme INCA [*INCA*, 2007] et permet des tests de sensibilité pour évaluer l'effet de paramètres mal connus dans le passé. D'autre part, le modèle INCA n'était pas encore disponible au début de cette thèse.
- Un MGCA calcule explicitement les paramètres climatiques et il sera ainsi possible dans l'avenir d'étudier la rétroaction du cycle du soufre simulé sur le climat des hautes latitudes Sud.

Durant sa thèse, Emmanuel Cosme a fusionné les versions "Antarctique" et "Soufre" du MCGA LMD-ZT (version 3.3) [*Cosme*, 2002] afin d'étudier le cycle du soufre aux moyennes et hautes latitudes Sud. Ce modèle a été évalué et validé pour un climat actuel [*Cosme et al.*, 2002]. En avril 2004, une nouvelle version de LMD-ZT (version 4) a été distribuée et c'est cette version récente qui a été utilisée pour ce travail. Le paragraphe suivant présente un état de l'art du modèle au moment du début de ma thèse et les principales différences entre les versions 3.3 et version 4. Ma contribution au développement du modèle sera présentée au chapitre 3.

2.2 État de l'art du modèle LMD-ZT Soufre

2.2.1 La grille à résolution variable

Pour représenter correctement le climat au-dessus des calottes polaires, il est nécessaire de disposer d'une résolution spatiale élevée. En effet, le climat est fortement influencé par l'orographie des calottes polaires : la température, l'intensité du vent, les précipitations, etc. sont directement ou indirectement liées à l'altitude du point considéré. Au bord des calottes de glace, l'altitude diminuant rapidement jusqu'au niveau de la mer, les paramètres climatiques dépendant de la topographie subissent de forts gradients horizontaux. Le bilan de masse des calottes de glace est également fortement influencé par la topographie. L'importance de la résolution spatiale pour la prise en compte du relief dans les MCGAs et, par conséquent, pour la qualité des simulations a été montrée [*Genthon*, 1994, par exemple].

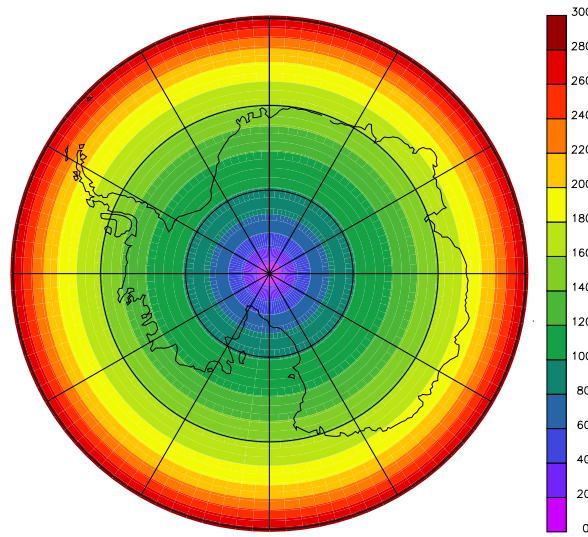


FIG. 2.1: *Superficie des mailles de la grille du modèle (en km²)*

Une particularité de ce MCGA est de proposer l'utilisation d'une grille à résolution variable. Cette méthode consiste à augmenter localement la résolution spatiale ("zoom") dans un modèle global. L'avantage de cette grille par rapport à une grille régulière est évidemment le moindre coût numérique étant donné que la majorité des points de grille du modèle est concentrée dans la région d'intérêt. L'Antarctique étant plus ou moins centré sur le Pôle Sud et les méridiens convergeant vers le pôle, la grille n'est déformée qu'en latitude dans notre cas. Une fonction de déformation méridionale de la grille adaptée aux régions polaires [Krinner, 1997; Krinner et Genthon, 1998] est utilisée. Elle a d'abord été mise en oeuvre et validée avec une grille de 64 niveaux en longitude, 72 niveaux en latitude et 15 niveaux verticaux resserrés près du sol pour améliorer la représentation de la couche limite [Krinner, 1997]. Ici, nous utilisons une grille plus fine en longitude avec 96 points de grille et 19 niveaux verticaux. La combinaison du zoom et la convergence des méridiens vers le pôle Sud permettent d'atteindre une résolution avoisinant les 200 km à 60°S, 140 km à 70° Sud, 100km à 75° Sud et 70 km à 80° Sud (Figure 2.1). Une telle résolution requiert un pas de temps faible pour assurer la stabilité numérique. Un moyen d'assurer cette stabilité avec un coût numérique limité est d'appliquer un filtre longitudinal actif près du pôle, où l'espacement zonal des points de grille tend vers 0 à cause de la convergence des méridiens. Ce filtre diminue la résolution zonale effective du modèle à une valeur qui permet de satisfaire le critère Courant-Friedrich-Lewy [Courant et al., 1928] : $\delta x = \frac{\delta t}{c}$ où δx est la résolution zonale, δt le pas de temps du modèle et c la vitesse des ondes simulées les plus rapides. Néanmoins, cette diminution entraîne une certaine dégradation des résultats. Un bon compromis a été indentifié en choisissant un pas de temps de 90 s, permettant d'accéder à la véritable

résolution zonale jusqu'au-delà de 75°S . Le filtre est donc activé plus près du pôle et la résolution zonale effective sur une grande partie de l'Antarctique est ainsi assez bonne [Krinner, 1997].

Le MCGA LMD-Z a été écrit originalement avec une coordonnée verticale $\sigma = p/p_s$, où p est la pression à l'altitude considérée et p_s la pression de surface, qui présente l'avantage d'avoir un domaine constant (1 à la surface et 0 au sommet de l'atmosphère) quel que soit le relief sous-jacent. Pourtant, de telles coordonnées perturbent de façon significative la représentation de la dynamique stratosphérique dans la mesure où le relief est visible dans le système de coordonnées jusqu'au sommet du modèle. L'emploi de coordonnées hybrides équivalentes à σ près de la surface et p (donc isobares) plus haut, permet d'améliorer cette représentation. Les niveaux verticaux utilisés sont présentés par Cosme [2002, (Figure 2.3)]. Si l'on prend 10 1325 Pa comme référence pour la pression de surface, le milieu du premier niveau du modèle est en moyenne à 10 0730 Pa, soit une altitude d'environ 12 m en milieu marin et 7 m au-dessus du continent antarctique, contre environ 45 m pour le modèle en version "non polaire". Cette haute résolution verticale est indispensable pour décrire correctement les profils verticaux de température, d'humidité et de vent en Antarctique [Krinner, 1997].

2.2.2 La partie dynamique

Les MCGAs utilisent pour le calcul des écoulements atmosphériques un ensemble d'équations de base, les "équations primitives", déduites des équations plus générales de l'hydrodynamique qui découlent de :

- La conservation de la quantité de mouvement.
- La conservation de la masse.
- La conservation de la chaleur.
- La conservation de l'humidité.

Quelques simplifications importantes y sont apportées :

- L'approximation des gaz parfaits.
- L'approximation hydrostatique. Elle est permise à cause du faible rapport d'aspect entre les accélérations verticales et horizontales, en tous cas dans la gamme de résolution avec laquelle nous travaillons.
- L'approximation de couche mince. Elle revient à négliger la dépendance de certains paramètres à la dimension verticale. Le rapport d'aspect entre l'épaisseur de la troposphère (~ 10 km) et le rayon de la Terre (6370 km), très faible, autorise cette approximation.

Pour la résolution que nous utilisons, cette dynamique opère sur une grille à 3 dimensions, zoomée sur l'Antarctique, avec un pas de temps de 90 s.

2.2.3 La partie physique

Elle traite les processus qui ne sont pas résolus dans la dynamique, généralement sur la dimension verticale. Leurs échelles spatiales sont souvent faibles par rapport à la taille de la maille du modèle. Ces processus ne sont donc pas résolus explicitement mais paramétrisés :

- **Le transfert radiatif.**

Il implique les rayonnements solaire et terrestre, avec les effets de l'albédo, des nuages, de la vapeur d'eau, du CO₂, des aérosols,...

- **Les processus de surface et de couche limite atmosphérique.**

Ils décrivent les interactions entre le sol et l'atmosphère. La plus grande partie du rayonnement solaire est interceptée par la surface de la Terre, qui le réémet par des flux de chaleur latente et sensible, et par son rayonnement infra-rouge. Ces processus prennent également en compte la friction de l'air à la surface. Les caractéristiques de la surface sont donc d'une grande importance (albédo, couverture végétale, rugosité, humidité, température). Les échanges de quantité de mouvement à la surface de la Terre influencent la force des vents de surface, et plus généralement, le moment angulaire local de l'atmosphère.

- **La convection.**

C'est un phénomène de faible dimension horizontale, souvent non hydrostatique, qui ne peut donc pas être explicitement résolu par la dynamique. La convection humide génère des précipitations et a une grande influence sur la couverture nuageuse. La convection influence les distributions verticales de la température, de l'humidité, de la quantité de vent et des espèces chimiques.

- **La condensation à grande échelle.**

Elle génère la plus grande partie des précipitations aux moyennes et hautes latitudes. Comme pour la convection humide, la condensation à grande échelle a une influence sur le bilan radiatif atmosphérique de par son impact sur la couverture nuageuse.

Dans notre modèle, la physique est appelée avec un pas de temps de 30 min.

2.2.4 Les spécificités de la modélisation du climat des régions polaires

Les régions polaires sont des endroits caractérisés par une (comparativement) faible densité des observations météorologiques et les mesures existantes ne sont pas toujours fiables. A partir de la version 3.3 de LMD-ZT, *Krinner et al.* [1997] ont apporté leur contribution à une meilleure prise en compte du climat dans ces zones dans les MCGA, notamment en ce qui concerne la couche limite atmosphérique et les processus de surface. Cette version "polaire" est décrite ci-après. Certaines de

ces modifications ont été intégrées dans la version 4. Les différences entre les versions 3.3 et 4 seront précisées.

2.2.4.1 L'intégration temporelle

Le fait que les pas de temps de la physique δt_ϕ et de la dynamique δt_Δ , respectivement de 30 min et de 90 s, soient très différents, peut entraîner un comportement temporel peu naturel des variables pronostiques. C'est le cas, par exemple, des vents de surface sur la calotte Antarctique. La vitesse du vent catabatique résulte essentiellement de l'équilibre entre deux processus : l'air froid en surface est accéléré par la pente de la calotte (la gravité) et dévié par la force de Coriolis, qui sont des processus dynamiques ; d'autre part, ce vent est freiné par la friction avec la surface, qui est un processus physique. Ainsi, dans le modèle, le vent est accéléré "dynamiquement" et brutalement freiné toutes les 30 min par la "physique". Pour résoudre ce problème avec un faible coût numérique, *Krinner et al.* [1997] ont conservé le pas de temps "physique" de la friction et ajouté des incréments "physiques" à chaque pas de temps "dynamique". Cette modification améliore très sensiblement la représentation de la moyenne des vents catabatiques.

2.2.4.2 Les processus de surface dans la couche limite atmosphérique

Le climat des calottes polaires est caractérisé par de fortes inversions thermiques en surface, en particulier durant la nuit polaire pendant laquelle la surface des calottes est plus froide que l'air en altitude : en l'absence de rayonnement solaire pendant cette période, la surface se refroidit plus efficacement que l'atmosphère par rayonnement infra-rouge. La stratification stable de la couche limite atmosphérique qui en résulte amortit les mouvements turbulents à petite échelle, responsables de l'essentiel des flux verticaux de chaleur sensible et latente dans cette couche limite. Cependant, des études ont montré que même en cas de stratification très stable, le cisaillement du vent vertical [*Krinner*, 1997] ou l'activité d'ondes de gravité piégées dans la couche limite [*Einaudi et Finnigan*, 1993, cité par *Krinner* [1997]] peuvent générer de l'énergie turbulente. En cas d'inversion thermique importante, la version originale de LMD-ZT pouvait calculer des flux turbulents nuls, entraînant des valeurs de température de surface aberrantes. Afin d'éviter ceci, l'altitude du premier niveau atmosphérique a été abaissée (de l'ordre de 10 m par rapport à la surface, au lieu d'environ 70 m dans la version standard) et la paramétrisation des flux turbulents en surface a été modifiée pour que ces flux ne soient nuls que si le vent horizontal est nul.

Une rugosité orographique est définie afin de représenter le ralentissement de l'écoulement atmosphérique, dû aux forces de pression, sur les montagnes. La formulation de cette rugosité dans la version originale du modèle fournissait des valeurs aberrantes sur les calottes polaires et nuisait à la représentation des vents de surface. Cette rugosité orographique a été corrigée dans la version polaire du modèle afin de mieux représenter les vents pour les pentes "douces" de la calotte polaire.

2.2.4.3 Les conditions de surface des océans

Dans la version 3.3 "polaire", les données de températures de surface des océans et de couverture de glace de mer sont issues de la banque de données GISST (Global sea Ice coverage and Sea Surface Temperature data). Elle donne une représentation simpliste de la couverture de glace de mer : une maille océanique était soit libre, soit entièrement couverte de glace de mer. *Murrey et Simmonds* [1995] et *Grötzner et al.* [1996] ont montré l'importance de la prise en compte des chenaux libres dans la banquise. En effet, à travers ces chenaux, des échanges considérables de chaleur latente et sensible entre l'atmosphère et l'océan sont possibles, notamment en hiver quand la température de l'air près de la surface est basse. A partir des mesures faites par des satellites américains SMMR (Scanning Multichannel Microwave Radiometer) et SSM/I (Special Sensor Microwave/Imager) [*National Snow and Ice Data Center*, 1994, cité par *Krinner* [1997]], une couverture fractionnaire de glace de mer a été reconstituée. Cela améliore ainsi la modélisation du climat des régions océaniques entourant les calottes. De plus, cette prise en compte des chenaux d'eau libre rend plus réaliste le calcul des flux de DMS entre l'océan et l'atmosphère, ce flux dépendant de la fraction de glace de mer de la maille (effet de couvercle).

Dans la version 4 de LMD-Z, les conditions de surface de l'océan (températures de surface et couverture de glace de mer) sont construites d'après les données du PCMDI (Program for Climate Model Diagnosis and Intercomparison) [*Taylor et al.*, 2000]. Ces données intègrent déjà le fractionnement de la couverture de glace de mer.

La version 3.3 "polaire" prend en compte deux autres modifications du schéma de glace de mer :

- l'effet isolant de la neige sur la glace de mer.

En effet, la neige est un bon isolant thermique qui ralentit l'épaississement de la glace de mer en hiver. La diminution du flux de chaleur conductif à travers la glace mince recouverte de neige est importante. Le calcul du flux diffusif à travers la glace a donc été modifié afin de prendre en compte cet effet.

- une épaisseur variable de la glace de mer.

La version standard impose une épaisseur de glace de mer de 3 m. Or, schématiquement, cette épaisseur est de quelques centimètres pour une glace jeune en formation, d'environ 50 cm à 1 m pour de la glace annuelle et jusqu'à 7 m pour une glace pluri-annuelle et comprimée par les courants marins. Une paramétrisation a alors été développée afin de calculer une épaisseur variable.

Ces deux dernières modifications n'ont malheureusement pas été intégrées à la version 4 de LMD-ZT.

2.2.5 Les conditions aux limites physiques spécifiques au climat du Dernier Maximum Glaciaire

Les conditions limites imposées au MCGA pour le Dernier Maximum Glaciaire (DMG) sont celles recommandées par PMIP [Joussaume et Taylor, 1995], projet présenté au chapitre 1 (paragraphe 1.4.5). Elles sont loin d'être parfaitement connues et sont sources d'incertitudes marquées. Elles ont déjà été utilisées avec la version 3.3 "polaire" [Krinner et Genthon, 1998]. Dans le cadre de cette thèse, une représentation originale de la couverture de glace de mer au DMG a été testée et est présentée au chapitre 4.

- L'extension et l'altitude des calottes de glace ont été établies par *Peltier* [1994], d'après le modèle ICE-4G (Figure 2.2). Cette topographie glaciaire prend en compte les phénomènes d'isostasie dus à la charge de glace sur la surface terrestre au DMG. Elle est plus élevée pour le DMG. Certains indices semblent indiquer que l'altitude de la calotte Antarctique au DMG n'était pas nécessairement beaucoup plus importante qu'aujourd'hui. Les forages à l'Est du continent [Siegert, 2003] indiquent que la calotte était moins épaisse (-200 m) qu'aujourd'hui à cause des précipitations neigeuses environ deux fois moins élevées qu'aujourd'hui. Au contraire, à l'ouest du continent, les précipitations étaient plus importantes : pour la station Byrd, *Johnsen et al.* [1972] suggèrent que l'altitude de la calotte était plus élevée d'environ 80 m. Les résultats des modèles de calottes glaciaires [Huybrechts, 2002; Ritz et al., 2001] sont en accord avec ces observations. Le modèle de *Huybrechts* [2002] simule une réduction du volume de la calotte Antarctique au DMG équivalente à une diminution de 14-18 m du niveau des mers par rapport à l'actuel, ce qui est beaucoup plus faible que ce que suggère la topographie de *Peltier* [1994].

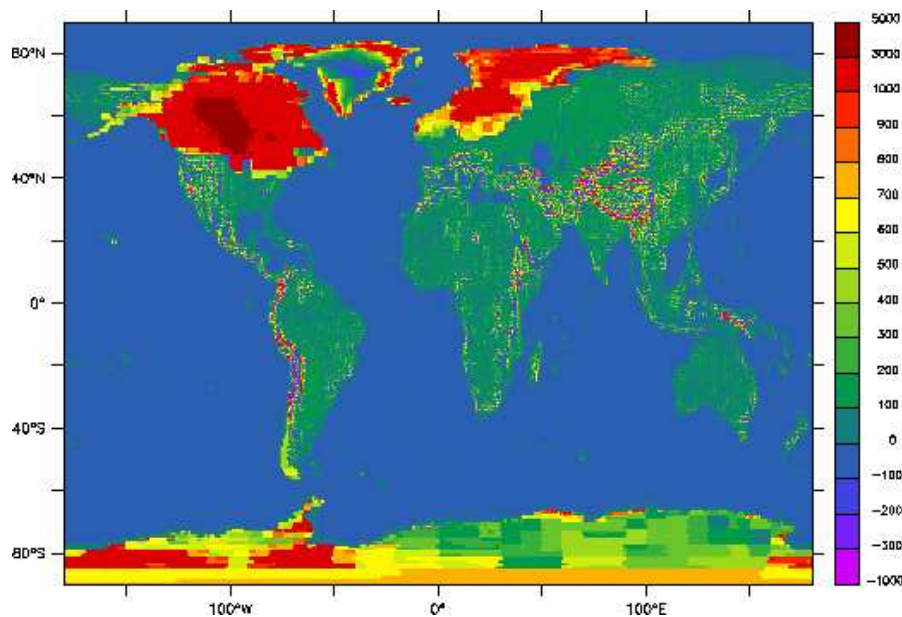


FIG. 2.2: Différence entre l'altitude estimée par *Peltier* [1994] pour le Dernier Maximum Glaciaire et l'altitude prescrite pour les simulations du climat actuel.

- Les températures de surface des océans (SSTs) ainsi que les extrema d'extension hivernale et estivale de la glace de mer sont issus des estimations de *CLIMAP* [1981] et sont prescrits. Les conditions de couverture fractionnaire de glace de mer, décrites au paragraphe 2.2.4.3, ont également été imposées pour les simulations du DMG. Les estimations de ce fractionnement au DMG ont été obtenues par simple étirement des valeurs actuelles le long des méridiens jusqu'à la limite de la glace de mer glaciaire. Les données de *CLIMAP* [1981] ne concernent que les mois de février et d'août, c'est pourquoi des différences ont été calculées entre les valeurs glaciaires (données de *CLIMAP* [1981]) et actuelles de la mi-février et de la mi-août puis interpolées pour les autres jours de l'année le long d'une sinusoïde ayant pour extrema les mois de février et d'août.

La Figure 2.3 présente les couvertures de glace de mer pour les climats actuel et glaciaire. La reconstruction de *CLIMAP* [1981] des conditions de surface de l'océan est fortement remise en cause [*Beck et al.*, 1992; *Weinelt et al.*, 1996; *Crosta et al.*, 1998, par exemple]. Ce point sera repris et discuté chapitre 4.

- La théorie astronomique des paléo-climats de Milutin Milankovitch [*Milankovitch*, 1941, cité par *Berger* [1978]] attribue la succession des âges glaciaires et interglaciaires aux variations des paramètres de l'orbite de la Terre autour du Soleil : l'excentricité, l'obliquité et la précession des équinoxes. Il est donc important de tenir compte de la variation des paramètres orbitaux pour la modélisation des paléo-climats. Malgré des effets directs assez faibles sur le rayonnement pour le DMG, les paramètres orbitaux appropriés de *Berger* [1978] ont néanmoins été pris en compte.

- L'albedo et la rugosité sont dérivés de la carte de végétation de *Crowley* [1995], construite d'après une compilation de données de pollens pour 220 sites.

- Les teneurs en gaz à effet de serre ont été ajustées, à partir des enregistrements faits dans les carottes de glace [*Petit et al.*, 1999]. Pour le DMG, les teneurs atmosphériques en CO₂, CH₄, et N₂O sont prescrites respectivement à 190 ppm, 350 ppb et 190 ppb au lieu de 348 ppm, 1650 ppb et 306 ppb aujourd'hui. Les concentrations en CFCs prescrites pour la période actuelle sont mises à zéro pour les simulations d'âge glaciaire.

2.2.6 Le traitement du soufre

2.2.6.1 Le schéma de transport et de mélange

LMD-ZT contient un schéma de transport (advectif, convectif et turbulent) et de dépôt de traceurs. Dans notre cas, les traceurs sont les espèces soufrées du module de chimie présenté ci-après. Il est ainsi possible de représenter avec pertinence les processus physiques et chimiques du cycle du soufre.

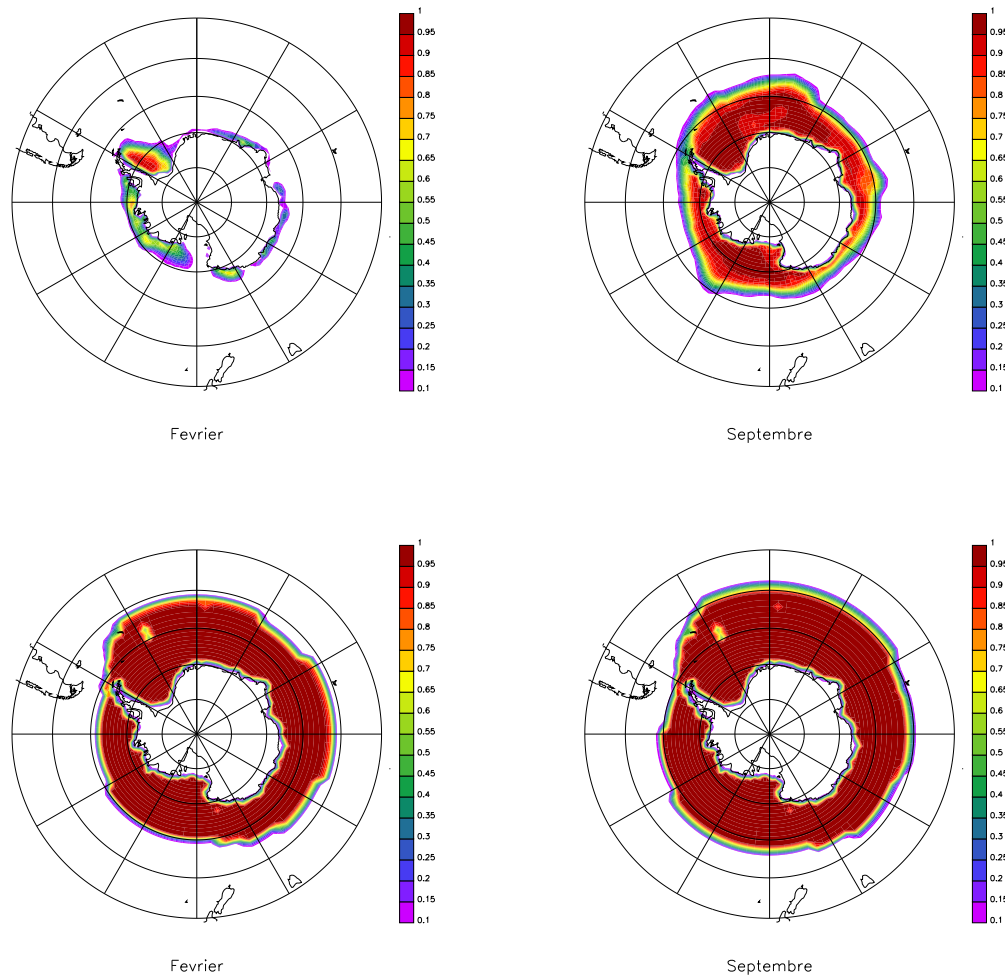


FIG. 2.3: Fractions de glace de mer prises en compte dans LMD-ZT, pour un climat actuel (0k) et glaciaire (21k), en février et en septembre.

a) Le transport advectif

L'advection est le transport d'une quantité scalaire conservée par un champ vectoriel. Ici, l'advection se réfère surtout au transport horizontal des espèces soufrées par le vent. Dans notre modèle, l'advection à grande échelle est traitée par un schéma de transport en volume fini [van Leer, 1977]. Ce schéma est conservatif, monotone et ne modifie pas un champ de traceurs constants, quel que soit le champ du vent. Le pas de temps de l'advection de grande échelle est de 7,5 min.

b) Le transport convectif

La convection est un mode de transfert de chaleur où celle-ci est advectée (transportée-conduite) par au moins un fluide. Le transport convectif des gaz et des aérosols soufrés est paramétré grâce aux flux de masse simulés par le schéma de Tiedtke [1989]. Dans le schéma numérique, les processus de convection interviennent après le lessivage (présenté au paragraphe suivant) afin d'éviter le transport

ascendant d'espèces qui auraient dû être lessivées, et donc une accumulation irréaliste de ces espèces dans la haute troposphère. Le pas de temps de la physique et de la chimie étant assez court, peu de dispersion a lieu entre deux pas de temps, évitant ainsi un biais. De plus, une fraction des espèces chimiques transportées par convection humide est lessivée [Balkanski *et al.*, 1993; Mari *et al.*, 2000; Crutzen *et Lawrence*, 2000] : 0% pour le DMS, 20% pour les autres gaz et 50% pour les aérosols [Boucher *et al.*, 2002].

c) Le mélange turbulent

Le mélange turbulent des traceurs dans la couche limite est pris en compte par l'opérateur de diffusion verticale évalué pour les variables thermodynamiques du modèle :

$$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \cdot (\rho \cdot k \cdot \frac{\partial c}{\partial z})$$

où ρ est la densité de l'air en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, c est la concentration de traceur en $\text{molécules} \cdot \text{kg}^{-1}$, k est le coefficient de diffusion en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. k est calculé dans la physique du modèle, en fonction de l'altitude, du cisaillement du vent et de la stabilité thermique de la couche limite. Les processus de couche limite sont très importants pour les traceurs au voisinage de la surface. Rappelons qu'ils ont été adaptés aux conditions particulières de l'Antarctique (paragraphe 2.2.4.2).

2.2.6.2 Le module de chimie du soufre

Ce modèle du cycle du soufre a été décrit et validé pour un climat actuel à l'échelle globale par Boucher *et al.* [2002] et sur les moyennes et hautes latitudes Sud par Cosme *et al.* [2002]. Une approche "on line" a été choisie afin de pouvoir, à terme, étudier les interactions climat-chimie. Cependant, les simulations présentées dans cette étude ne prennent pas en compte l'effet radiatif des aérosols de sulfate sur la météorologie et les champs d'oxydants sont imposés. En revanche, les aérosols sont soumis aux effets de précipitation, de dépôt sec, de convection, d'advection, de turbulence, ... Ainsi, notre configuration présente un couplage partiel de la chimie et du climat : elle ne prend directement en compte que les effets du climat sur le transfert océan-atmosphère du DMS et la chimie des espèces soufrées.

a) Les espèces soufrées

Six composés soufrés sont pris en compte dans ce modèle : le sulfure de diméthyle (DMS), le sulfure d'hydrogène (H_2S), l'oxysulfure de diméthyle (DMSO), le dioxyde de soufre (SO_2), l'acide méthanesulfonique (MSA) et le sulfate non marin (c'est-à-dire non issu du sel de mer) ou non-sea-salt sulfate en anglais (nss SO_4^{2-}). Certaines espèces intermédiaires ne sont pas prises en compte, ayant un temps de vie court par rapport à ceux des espèces considérées. Le nss SO_4^{2-} et le MSA sont considérés comme des espèces en phase particulaire pour les processus de dépôt et sont les composés stables de fin de chaîne de réaction. Les autres espèces soufrées citées précédemment sont en phase gazeuse. Il faut cependant noter que le modèle ne comporte pas de véritable module microphysique permettant

de représenter explicitement les processus affectant les aérosols (nucléation, accréation, coagulation, sédimentation, ...).

b) Les oxydants

Les concentrations des radicaux de courte durée de vie tels les radicaux hydroperoxydes (HO_2), nitrates (NO_3), et hydroxyles (OH), les concentrations en ozone (O_3) et les taux de photodissociation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sont prescrits. Ces données proviennent du modèle global de chimie-transport 3D, IMAGES (Intermediate Model for the Annual and Global Evolution of Species) [Müller et Brasseur, 1995]. Des valeurs moyennes mensuelles, ainsi qu'un cycle diurne moyen par mois de ces champs d'oxydants ont été archivés et sont utilisés dans LMD-ZT avec un pas de temps de 30 minutes, pas de temps des processus chimiques et physiques. La concentration en H_2O_2 pouvant être significativement affectée par l'oxydation de SO_2 , notamment en hiver aux hautes latitudes, c'est une variable pronostique, calculée à partir des concentrations prescrites de OH et HO_2 , ainsi que des taux de photodissociation de H_2O_2 .

La Figure 2.4 présente les cycles saisonniers des oxydants prescrits pour un site côtier (Dumont d'Urville) et un site à l'intérieur du continent (Dome C). L'ozone a été mesuré à Dumont d'Urville entre 2004 et 2007 (données de CESOA, <http://cesoa.mediasfrance.org/>). Les concentrations en ozone issues du modèle IMAGES sont clairement inférieures aux observations, en particulier en hiver (jusqu'à -45%). Ceci confirme la sous-estimation obtenue à Pôle Sud [Müller et Brasseur, 1995], ces auteurs l'ayant attribuée à un transport insuffisant. Une étude de sensibilité récente [Wild, 2007] a suggéré que les modèles forcés avec les premières estimations des sources d'espèces chimiques comme IMAGES sous-estiment la production et la charge troposphérique en ozone. Pourtant, le modèle INCA [Folberth et al., 2006] ne réduit que peu la sous-estimation hivernale de l'ozone à Pôle Sud. Une inter-comparaison de 26 modèles récents [Stevenson et al., 2006] montre de fortes différences entre modèles dans l'hémisphère Sud extra-tropical. Des mesures estivales de OH ont été réalisées à la station côtière de Palmer, conduisant à une valeur moyenne diurne de $1,1 \cdot 10^5$ molécules/ cm^3 pour la période du 16 au 23 février 1994 [Jefferson et al., 1998], en assez bon accord avec les résultats du modèle IMAGES à Dumont d'Urville. Des valeurs beaucoup plus élevées : $2 \cdot 10^6$ molécules/ cm^3 ont été obtenues en novembre 1998 - janvier 1999 à Pôle Sud [Mauldin et al., 2001]. Elles reflètent les fortes interactions air-neige dans la couche limite de l'Antarctique central en été. Ces processus ne sont pas pris en compte dans IMAGES, ce qui conduit à des valeurs de OH à Dome C proches de celles obtenues à Dumont d'Urville. Des mesures du cycle saisonnier de H_2O_2 ont été réalisées en 1997-1999 à la station côtière de Neumayer et indiquent un maximum estival d'environ 350 ppt et un minimum hivernal d'environ 50 ppt [Riedel et al., 2000] en assez bon accord avec les résultats du modèle IMAGES à Dumont d'Urville. La chimie des oxydes d'azote en Antarctique reste extrêmement mal connue, et il n'existe à notre connaissance aucune mesure de NO_3 . Des données saisonnières sont disponibles pour le nitrate total (NO_3 particulaire + HNO_3) en régions côtières [Wagenbach et al., 1998] et très récemment à la station intérieure de Kohnen [Weller et Wagenbach, 2007]. Wagenbach et al. [1998] suggèrent un rôle dominant des échanges stratosphère-troposphère et de la sédimentation des PSCs ;

des échanges-air neige pourraient jouer un rôle significatif en particulier en été dans les zones à faible accumulation neigeuse. Bien que la station Kohnen soit située en permanence à l'intérieur du vortex polaire, les valeurs de nitrate mesurées sont étonnamment proches de celles observées en régions côtières [Weller et Wagenbach, 2007]. Weller et al. [2002] ont réalisé des mesures simultanées de HNO_3 , p-NO_3 et NO_y à la station côtière de Neumayer. Les résultats suggèrent que le nitrate total ($\text{HNO}_3 + \text{p-NO}_3$) ne représente qu'une faible part des NO_y (0.22 entre février et novembre, 0.66 en novembre-décembre). Cependant, des analyses de rétro-trajectoires et des mesures de radio-isotopes indiquent que la haute troposphère ou la stratosphère représentent la source principale de NO_y . Des mesures de PAN (< 5 ppt) et de nitrates d'alkyles (14 ppt, essentiellement CH_3ONO_2 : environ 10 ppt) n'ont été réalisées qu'en février à cette même station de Neumayer [Weller et al., 2002] et représentent 40-50% des NO_y mesurés. Par ailleurs, des valeurs très élevées de NO ont été observées en été à Pôle Sud et sont attribuées à des réactions photochimiques dans le manteau neigeux [Davis et al., 2001]. Finalement, Oppenheimer et al. [2005] ont suggéré que le lac de lave du volcan Erebus pourrait représenter une source régionale importante de NO_2 et NO_y par oxydation de N_2 à sa surface. En conclusion, la chimie des oxydes d'azote en Antarctique est complexe et mal comprise, et les données disponibles ne nous permettent pas d'évaluer, même indirectement, les résultats de NO_3 du modèle IMAGES. Des mesures supplémentaires sont indispensables, et un modèle complexe (incluant la chimie stratosphérique, les aérosols et les interactions air-neige) est probablement nécessaire pour simuler les processus en jeu.

c) Le schéma numérique

Les vitesses de réaction dépendent souvent de la température et donc du climat. La méthode numérique utilisée pour intégrer la chimie est la méthode d'Euler explicite. Elle est basée sur la variation de la concentration d'une espèce X en fonction du temps :

$$\frac{\Delta[X]}{\Delta t} = P - L.[X]$$

où P est le terme de production et L le terme de perte, qui dépend de la concentration en espèce X .

Discretisée temporellement avec un pas de temps Δt , l'équation précédente s'écrit :

$$\frac{[X](t + \Delta t) - [X](t)}{\Delta t} = P - L.[X](t)$$

ce qui conduit à l'expression de $[X]$ au temps $t + \Delta t$:

$$[X](t + \Delta t) = P.\Delta t + (1 - L.\Delta t).[X](t)$$

Notons que ce schéma peut être instable pour des espèces très réactives. Ici, l'utilisation d'un pas de temps assez faible (20 minutes) et le fait que nous ne calculons pas la chimie très rapide des oxydants limite les effets de cette instabilité. Cependant, il serait intéressant d'utiliser à l'avenir une

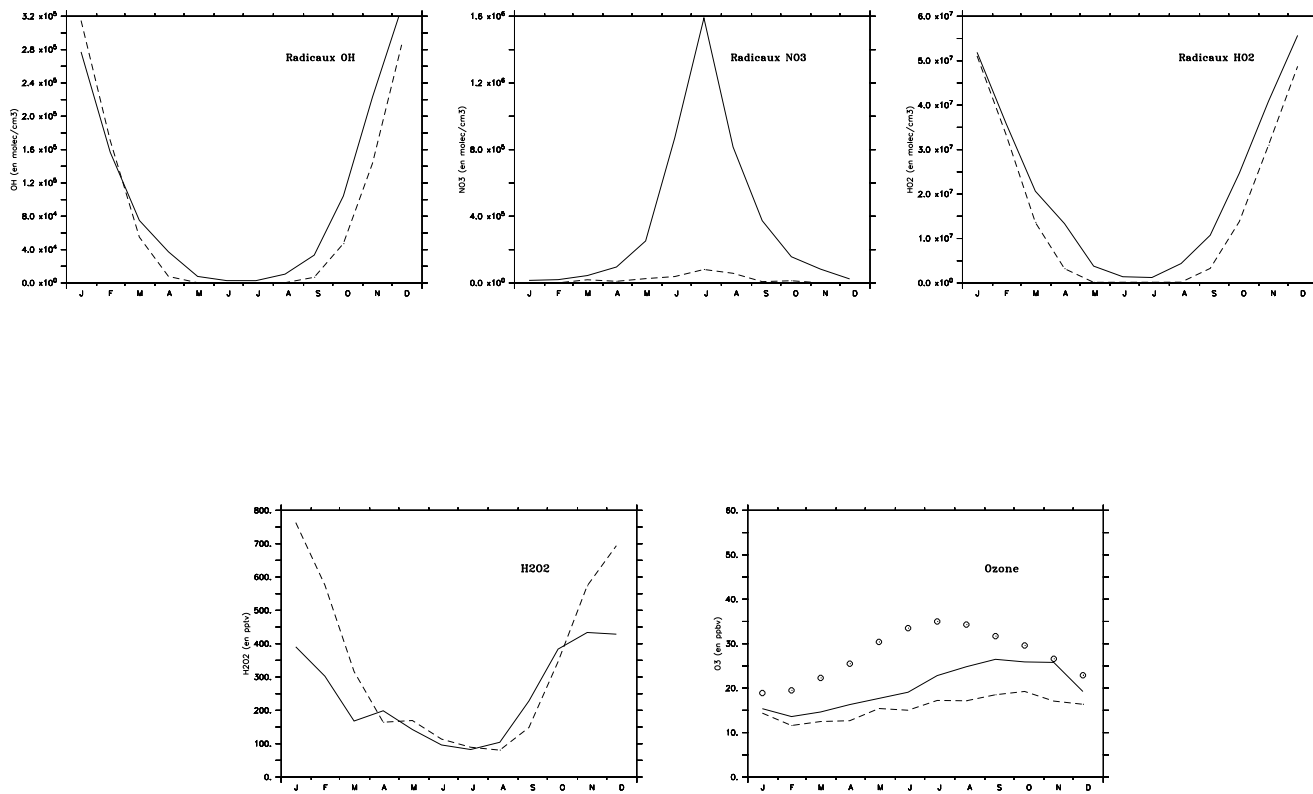


FIG. 2.4: Rapports de mélange des oxydants, à Dumont d'Urville (lignes) et Dome C (pointillés). Les mesures d'ozone à Dumont d'Urville sont représentées par des cercles (données de CESOA, <http://cesoa.mediasfrance.org/>).

méthode plus stable comme Euler implicite ou QSSA (Quasi Stationary State Approximation).

d) Les émissions

Sauf pour le DMS d'origine océanique, les flux d'émission des espèces soufrées sont prescrits aux altitudes réelles des volcans pour le SO_2 volcanique et à la surface (lissée) du modèle pour les autres espèces. Les inventaires d'émission développés dans le cadre de GEIA (Global Emissions Inventory Activity) ont été utilisés pour le SO_2 volcanique et le SO_2 anthropique. Le flux d'émission anthropique de H_2S provient de l'étude de Watts [2000]. Les flux de DMS et de H_2S venant de la biosphère terrestre sont extrapolés à partir de l'inventaire développé par Guenther *et al.* [1989] sauf dans les régions tropicales où les données de Andreae *et Andreae* [1988] et Andreae *et al.* [1990] sont utilisées. Les émissions de SO_2 venant des feux de biomasse ont été calculées par Pham *et al.* [1995] d'après les données de Müller [1992]. Des inventaires plus récents des émissions de SO_2 anthropiques et dues à la combustion de la biomasse ont été réalisés dans le cadre des projets RETRO [Schultz *et al.*, 2005] et EDGAR [Olivier *et al.*, 2005]. Leurs dernières mises à jour sont accessibles à partir du portail GEIA/ACCENT (<http://www.aero.jussieu.fr/projet/ACCENT/databasetableinventories.php>).

Bien qu'il soit peu probable qu'elles aient un impact important sur le cycle du soufre en Antarctique, leur prise en compte améliorerait la représentation du cycle du soufre global dans le modèle.

En ce qui concerne le DMS émis par le phytoplancton marin, ce sont ses concentrations à la surface de l'océan qui sont prescrites. Les flux océan-atmosphère sont calculés par le modèle.

Plusieurs inventaires de concentrations océaniques de DMS ont été réalisés. Ils sont basés sur des observations [Kettle *et al.*, 1999; Kettle *et Andreae*, 2000], une modélisation [Aumont *et al.*, 2002] ou des images satellitaires [Belviso *et al.*, 2004a]. Dans sa thèse, E. Cosme a testé ces différents inventaires [Cosme, 2002]. La climatologie de Kettle *et al.* [1999] donnant des résultats corrects, c'est cet inventaire de concentrations océaniques de DMS dans l'eau de surface des océans qui est utilisé ici.

Le transfert du DMS de l'océan vers l'atmosphère est gouverné par les paramètres qui affectent les processus d'échange de gaz entre les deux milieux. Après simplification, l'expression du flux F (en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) de la mer vers l'atmosphère s'écrit :

$$F = k_w.C_w$$

où k_w est la vitesse de transfert de l'eau vers l'atmosphère et C_w la concentration aqueuse du gaz considéré [Liss *et Merlivat*, 1986]. En utilisant la théorie du transfert de masse, k_w peut être relié au rapport des coefficients de transfert de moment et de masse, appelé nombre de Schmidt Sc :

$$Sc = \frac{\nu}{D}$$

avec ν la viscosité cinématique de l'eau et D la diffusivité moléculaire du DMS dans l'eau [Liss *et Merlivat*, 1986].

Diverses paramétrisations de k_w existent et les plus couramment utilisées sont celles de Liss *et Merlivat* [1986] et Nightingale *et al.* [2000], qui ont été testées par Boucher *et al.* [2002] et Cosme [2002].

Nightingale *et al.* [2000] proposent une paramétrisation de k_w prenant en considération la possibilité d'effets de stabilité thermique, liés aux gradients de température entre l'eau et l'atmosphère, sur les champs de vent. Ces effets peuvent être illustrés ainsi : considérons le cas d'une masse d'air de température T_a advectée au-dessus d'une masse d'eau de température T_w . Si $T_a > T_w$, les transferts de chaleur entre les deux milieux vont tendre à réduire T_a et augmenter T_w , stabilisant encore plus les deux masses et réduisant les turbulences, qui sont une source d'échanges de gaz entre l'océan et l'atmosphère. En revanche, si $T_a < T_w$, la couche d'air au contact de l'océan va se réchauffer à la surface de l'eau, créant ainsi une déstabilisation qui favorise les transferts de gaz. Nightingale *et al.* [2000] proposent une vitesse de transfert telle que :

$$k_w = (Sc/600)^{-1/2} \cdot (0,022.u_{10n}^2 + 0,333u_{10n})$$

avec u_{10n} (en m.s^{-1}) la vitesse du vent neutre à 10 m, dérivé du vent à 10 m u_{10} afin d'éliminer les effets potentiels de stabilité thermique.

La paramétrisation de *Liss et Merlivat* [1986] ne rend pas compte de ces effets de stabilité thermique. *Liss et Merlivat* [1986] ont proposé une paramétrisation linéaire par intervalle de k_w (en cm.h^{-1}) selon trois régimes dépendant de la vitesse du vent à 10 m au-dessus de la surface u_{10} (en m.s^{-1}) et du nombre de Schmidt Sc :

$$\begin{aligned} k_w &= (Sc/600)^{-2/3} 0,17.u_{10} & si & \quad u_{10} \leq 3,6 \text{ m.s}^{-1} \\ k_w &= (Sc/600)^{-1/2} (2,85.u_{10} - 9,65) & si & \quad 3,6 < u_{10} \leq 13 \text{ m.s}^{-1} \\ k_w &= (Sc/600)^{-1/2} (5,9.u_{10} - 49,3) & si & \quad u_{10} \geq 13 \text{ m.s}^{-1} \end{aligned}$$

Dans le modèle et avec les concentrations océaniques de *Kettle et al.* [1999], ces deux paramétrisations conduisent à des valeurs de flux globaux de DMS comprises dans l'intervalle des valeurs généralement acceptées (entre 16 et 50 TgS.an^{-1} [*Bates et al.*, 1987; *Andreae et al.*, 1990; *Erickson et al.*, 1990]). La paramétrisation de *Nightingale et al.* [2000] donne des flux de DMS plus importants (+47%).

La paramétrisation de *Liss et Merlivat* [1986] est utilisée pour cette étude. Pour le nombre de Schmidt, l'expression de *Saltzman* [1995] est utilisée :

$$Sc = 2674,0 - 147,12.T + 3,726.T^2 - 0,038.T^3$$

Pour le climat actuel et plus encore pour le climat glaciaire, il est important de tenir compte de l'effet de couvercle de la glace de mer. Les flux de DMS sont calculés à partir des concentrations océaniques de DMS de *Kettle et al.* [1999], avec la paramétrisation de *Liss et Merlivat* [1986]. Ils dépendent donc des champs de vent calculés par le modèle et des températures de surface des océans prescrites. Ils sont proportionnels à la fraction d'océan libre de glace. Cet effet de glace de mer tend à réduire les flux de DMS. Il ne prend cependant pas en compte la variabilité des conditions de l'environnement marin, comme les efflorescences de phytoplancton, les remontées de nutriments, etc. qui affectent la distribution spatio-temporelle du DMS [*Gabric et al.*, 1993].

Le Tableau 2.1 résume les flux d'émission pris en compte dans le modèle.

Sauf précision contraire (cf paragraphe 3.7), nos simulations ne prennent pas en compte les émissions anthropiques. Celles-ci n'ont qu'une importante réduite aux hautes latitudes Sud [*Cosme*, 2002; *Cosme et al.*, 2005] et l'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du climat seul. Comme le montre le Tableau 2.1, les émissions naturelles aux hautes latitudes Sud sont dominées par les émissions océaniques de DMS. Les résultats de modélisation du cycle du soufre austral comme l'interprétation des

Sources	DMS	SO ₂	H ₂ S	Total
Océans	19,12 (5,0)			19,12 (5,0)
Origine anthropique		80,89 (0)	2,81 (0)	83,7 (0)
Volcans		4,90 (0,3)		4,90 (0,3)
Feux de biomasse		2,97 (0)		2,97 (0)
Biosphère continentale	0,29 (0)		0,46 (0)	0,75 (0)
Total	19,41 (5,0)	88,76 (0,3)	3,56 (0)	115,02 (5,3)

TAB. 2.1: Flux globaux d'émission des espèces soufrées (en TgS.an⁻¹) dans LMD-ZT. Les pourcentages émis au sud de 60° Sud sont indiqués entre parenthèses. Notons que la surface océanique représente 66,6% de la surface terrestre globale, et 31,5% de la surface terrestre entre 60 et 90° Sud.

observations relatives à ce cycle sont donc largement conditionnés par la définition de la source océanique de DMS.

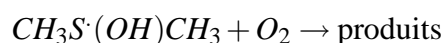
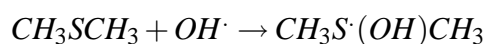
e) La chimie du soufre

Le mécanisme d'oxydation des espèces soufrées est basé sur le schéma simplifié introduit par *Pham et al.* [1995] et a été implanté dans LMD-ZT à l'échelle globale par *Boucher et al.* [2002]. Il comprend des réactions en phase gazeuse et en phase aqueuse (Figure 2.5).

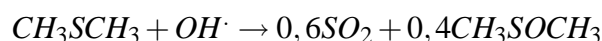
La chimie en phase gaz est initiée par l'oxydation du DMS, de H₂S et de SO₂. L'oxydation du DMS par OH peut se faire selon deux voies distinctes, une voie d'addition et une voie d'abstraction. A l'inverse, l'oxydation du DMS par NO₃ (l'autre oxydant majeur du DMS dans l'atmosphère) se fait exclusivement par abstraction d'hydrogène.

- Par voie d'addition :

L'électron libre de OH attaque un des deux doublets libres du soufre :



Cette réaction par voie d'addition dépend de la concentration de O₂ [Atkinson et al., 2006]. Les produits de la réaction (CH₃S·(OH)CH₃+O₂) restent encore incertains [Sander et al., 2006]. Dans le mécanisme initial de notre modèle, cette réaction est considérée comme rapide et produit 60% de SO₂ et 40% de DMSO. La voie d'addition est donc écrite sous la forme simplifiée :



Cette réaction est soumise à un fort effet thermique qui affecte la production de DMSO (et donc de MSA). Le DMSO est lui-même oxydé par OH en MSA et SO₂.

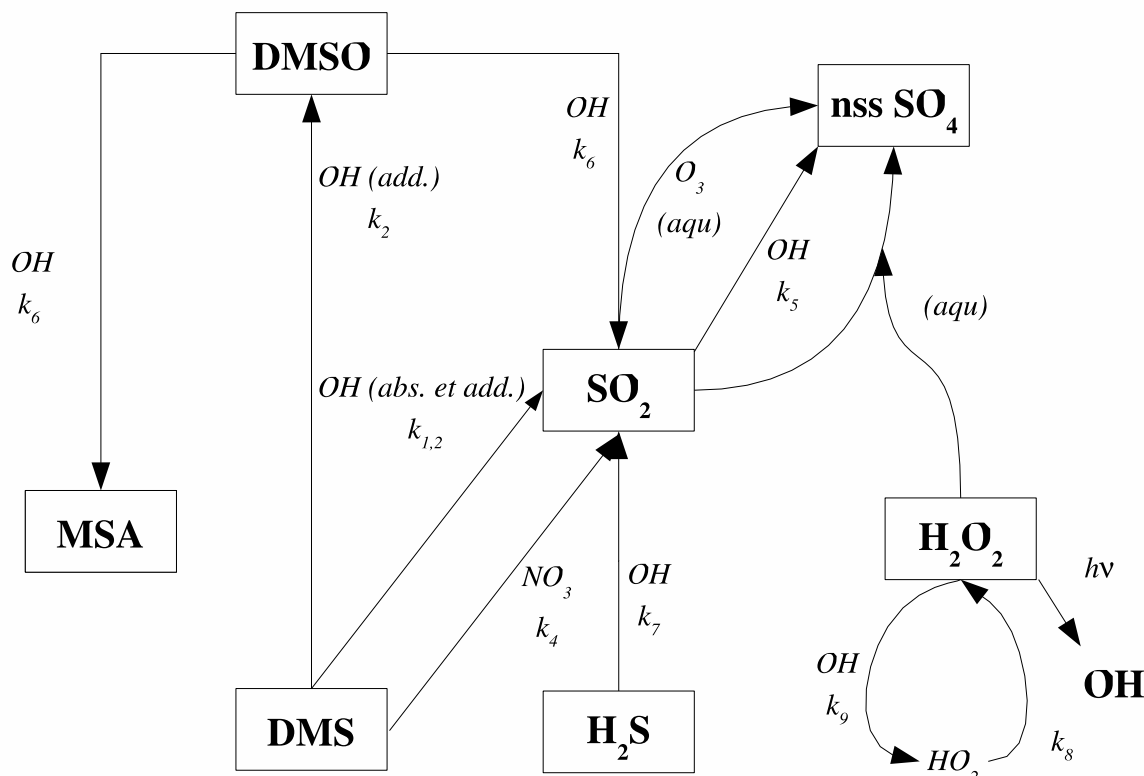
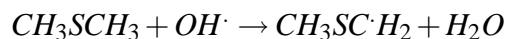


FIG. 2.5: Schéma initial d'oxydation du soufre dans LMD-ZT tel qu'il a été utilisé par Cosme et al. [2002]. Les flèches rectilignes et curvilignes représentent respectivement la chimie en phase gazeuse et aqueuse.

- Par voie d'abstraction :

L'électron libre de OH attaque une liaison C-H du DMS et capture un atome d'hydrogène :



Là encore, les mécanismes d'oxydation de $\text{CH}_3\text{SC}\cdot\text{H}_2$ sont incertains. Il est généralement admis que la voie d'abstraction conduit à la rupture d'une liaison carbone-soufre et donc à l'oxydation du DMS en SO_2 .

Concernant H_2S dont les émissions sont minoritaires par rapport à celles du DMS et de SO_2 , seule son oxydation par OH est prise en compte. Elle conduit à la formation de SO_2 . Le SO_2 formé est oxydé par OH en acide sulfurique (H_2SO_4), qui est le produit final majoritaire de l'oxydation atmosphérique du soufre.

Les deux produits de fin de chaîne d'oxydation du soufre, le MSA et le H_2SO_4 sont rapidement

convertis en aérosols. Le modèle ne comportant pas de module microphysique permettant de traiter explicitement ces processus, ces espèces sont considérées comme directement produites en phase particulaire. Ainsi, les phénomènes de dépôts pris en compte au paragraphe suivant sont définis pour des aérosols. Nous avons vu que ce schéma chimique est simplifié à d'autres égards : des espèces intermédiaires à faibles durées de vie ne sont pas prises en compte et certaines voies réactionnelles sont négligées. Ces simplifications seront discutées au chapitre 3, dans lequel une mise à jour du schéma réactionnel est décrite et testée.

La chimie aqueuse traite l'oxydation du SO_2 par O_3 et H_2O_2 dans les gouttelettes d'eau des nuages. Nous avons vu précédemment que contrairement aux autres oxydants qui sont prescrits, les concentrations en H_2O_2 doivent être calculées par le modèle afin de prendre en compte sa destruction par SO_2 . H_2O_2 est formé en phase gazeuse par la réaction entre deux molécules de HO_2 . Il est détruit, toujours en phase gaz, par photolyse ou réaction avec OH . Il peut être dissout en phase aqueuse où il réagit avec SO_2 et peut être lessivé lorsque le nuage précipite.

Les vitesses de réaction de SO_2 avec O_3 et H_2O_2 dépendent du pH et c'est pourquoi le pH des gouttelettes nuageuses est calculé à l'aide une équation d'électroneutralité. NH_4^+ et H^+ sont les seuls cations pris en compte et NO_3^- est négligé :

$$[\text{H}^+] = 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] + 2 \cdot [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{NH}_4^+]$$

Le rapport molaire $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ dans l'eau du nuage est fixé à 1 pour les environnements éloignés des sources de pollution et à 1,5 pour les autres. Le critère définissant un environnement soumis aux sources anthropiques est une concentration de sulfate dans l'eau du nuage supérieure à $15\mu\text{M}$. Les concentrations aqueuses des oxydants O_3 et H_2O_2 sont calculées selon la loi de Henry à partir des concentrations en phase gaz. Les concentrations de $\text{SO}_2^{(aqu)}$ et de ses produits de dissociation (HSO_3^- et SO_3^{2-}) sont calculées selon la loi de Henry en tenant compte de leurs équations de dissociation (équilibres acido-basiques). Les constantes de solubilité et de dissociation sont répertoriées dans le Tableau 3.2 (voir chapitre 3, paragraphe 3.4). Le soufre de nombre d'oxydation IV, S_{IV} ($\text{SO}_2^{(aqu)} + \text{HSO}_3^- + \text{SO}_3^{2-}$) est oxydé par $\text{H}_2\text{O}_2^{(aqu)}$ et $\text{O}_3^{(aqu)}$ pour former du SO_4^{2-} .

Une transition linéaire est réalisée entre les nuages de glace et les nuages d'eau liquide, entre -10 et -30°C . La fraction liquide d'eau nuageuse condensée varie de 1 (à -10°C) à 0 (pour -30°C). La chimie en phase aqueuse n'a pas lieu dans les nuages de glace. Elle n'existe pas non plus dans l'eau de pluie ou la neige.

f) Les processus de lessivage et de dépôt sec

Le dépôt sec est paramétrisé en utilisant une vitesse de dépôt, prescrite pour chaque espèce chimique et chaque type de surface. Elle est traitée comme un flux de l'atmosphère vers le sol et dépend des concentrations atmosphériques des espèces déposées. Ce processus sera décrit de manière plus détaillée au chapitre suivant (paragraphe 3.4.5).

Le dépôt humide (ou lessivage) est traité séparément pour la pluie stratiforme ou convective.

Le taux de lessivage dans le nuage W (en s^{-1}) est paramétré en fonction de la fraction de volume du nuage f dans la maille, du rapport entre les quantités d'espèces chimiques présentes en phases aqueuse et gazeuse r , et du taux de conversion entre l'eau nuageuse et l'eau de pluie β : $W = \beta \cdot f \cdot r$. Pour les gaz, r est obtenu en utilisant la loi de Henry, qui suppose l'équilibre thermodynamique des phases aqueuse et gazeuse. Les coefficients de la loi de Henry utilisés sont ceux compilés par Sander [1999]. Pour les aérosols, MSA et NSS SO_4 , r est fixé à 0,7 afin de représenter le fait qu'une fraction des aérosols peut être contenue dans l'air interstitiel situé entre les gouttelettes d'eau [Boucher et Anderson, 1995]. Le paramètre β est calculé pour chaque niveau k de l'atmosphère, ainsi :

$$\beta_k = \frac{P_{r,k} - P_{r,k+1}}{\rho_{air,k} \cdot \Delta z_k \cdot f_k \cdot q_l}$$

où $P_{r,k}$ représente le flux de précipitation tridimensionnel convectif et stratiformes (en $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$), ρ_{air} la densité de l'air (en $kg \cdot m^{-3}$), f la fraction de volume du nuage, Δz la hauteur de la maille (en m) et q_l le contenu en eau liquide, prescrit à $0,5 \cdot 10^{-3} kg^{eau}/kg^{air}$ pour les nuages stratiformes et à $1 kg^{eau}/kg^{air}$ pour les nuages convectifs. Il n'existe pas de distinction entre la pluie et la neige pour le calcul de β_k .

Le lessivage sous le nuage est pris en compte uniquement pour les aérosols : MSA et nss SO_4 . Le taux de lessivage K (en s^{-1}) s'exprime par :

$$K = \frac{3 \cdot P_r \cdot \alpha}{4 \cdot R_r \cdot \rho_{eau}}$$

où α est un coefficient mesurant l'efficacité d'impaction des aérosols sur les gouttes de pluie ou les flocons de neige. α est prescrit à 0,001 et 0,01 respectivement pour les gouttes d'eau et les flocons de neige [Boucher et al., 2002]. R_r représente le rayon moyen de gouttelettes d'eau (prescrit à 1 mm) et ρ_{eau} est la densité de l'eau (en $kg \cdot m^{-3}$).

Quand les gouttelettes s'évaporent, les gaz et les aérosols sont relargués dans l'atmosphère, proportionnellement à la quantité lessivée dans les couches supérieures et à la fraction de précipitation évaporée. Un facteur de 0,5 est appliqué aux aérosols afin de prendre en considération leur caractère hydrophile favorisant leur maintien dans la phase aqueuse de la gouttelette restante.

2.2.6.3 Validation

Ce schéma chimique a été validé une première fois aux hautes latitudes Sud par Cosme et al. [2002]. Les principales conclusions de leur travail sont :

- Le modèle rend correctement compte de la plupart des signaux saisonniers observés sur la côte antarctique et aux sites sub-antarctiques.
- Les variations saisonnières du DMS sont fortement liées aux flux d'émission locaux.
- Les concentrations en DMSO simulées à Dumont d'Urville sont sur-estimées en été, probablement du fait de l'absence dans le modèle d'un puits hétérogène du DMSO créant du MSA.

A l'inverse, les teneurs de DMSO simulées en hiver sont sous-estimées. Ceci peut être dû à l'absence dans le modèle de l'oxydation du DMS par BrO, conduisant au DMSO.

- Aux hautes latitudes Sud, le puits principal de SO₂ est son oxydation en voie aqueuse par l'ozone alors qu'à l'échelle globale, c'est l'oxydation par H₂O₂ qui domine.
- Le dépôt humide du nss SO₄ est exagéré sur le continent Antarctique. Les effets des précipitations liquides ou solides devraient être différentes dans le schéma du lessivage dans les nuages.
- Aux hautes latitudes Sud, le cycle du soufre est caractérisé par des niveaux importants de DMS, DMSO et MSA qui reflètent l'importance de la source marine de DMS et de la réaction du DMS avec OH par la voie d'addition. Le puits principal de SO₂ est son oxydation en voie aqueuse par l'ozone alors qu'à l'échelle globale, l'oxydation par H₂O₂ domine.

2.3 Conclusion du second chapitre

Dans ce chapitre, j'ai présenté un état de l'art du modèle tel qu'il existait au début de ma thèse. Il s'agit de la version 3.3 du modèle LMD-ZT Soufre qui a été améliorée afin de mieux représenter les spécificités du climat polaire, ainsi que celles du climat au Dernier Maximum Glaciaire [Krinner *et al.*, 1997; Krinner *et Genthon*, 1998]. Ce modèle est couplé avec un module de chimie troposphérique du soufre validé aux hautes latitudes Sud pour un climat actuel [Cosme *et al.*, 2002]. La version 4 du MCGA LMD-ZT a été disponible dès le début de ma thèse. Dans un souci de cohérence avec les autres utilisateurs de ce modèle, ma première contribution au développement du modèle a été de coupler le zoom Antarctique et le modèle de chimie du soufre à cette nouvelle version. Ce changement de version a entraîné des modifications des résultats de notre modèle, présentées au chapitre 3 (paragraphe 3.5.1).

Les conclusions des travaux antérieurs m'ont permis de dresser un premier bilan des sources d'incertitudes sur le cycle du soufre présent et passé en Antarctique :

- Une première source d'incertitude vient de la définition des émissions de DMS et est d'autant plus importante que le DMS est le précurseur majoritaire des espèces soufrées aux hautes latitudes Sud. Les cartes de concentrations océaniques de DMS de Kettle *et al.* [1999] sont utilisées, et la prise en compte d'un effet de couvercle de la glace de mer sur les flux de DMS est nécessaire mais pas entièrement satisfaisante pour représenter le cycle saisonnier du DMS atmosphérique. Des données plus détaillées de la distribution spatio-temporelle du DMS dans l'océan (cycle saisonnier mais aussi variabilité interannuelle) seraient nécessaires. De plus, le transfert du DMS de l'océan vers l'atmosphère peut être paramétrisé de plusieurs façons. Ces différentes formulations conduisent à des valeurs de DMS atmosphérique comprises dans un intervalle de valeurs généralement acceptées. Cet intervalle, trop important pour permettre de poser des arguments solides dans le choix d'une ou l'autre des paramétrisations, entraîne une incertitude supplémentaire sur le calcul des flux d'émission du DMS.

- La connaissance incomplète du schéma d'oxydation du DMS est un facteur limitant pour une bonne représentation des concentrations atmosphériques en espèces soufrées. Certains processus pouvant avoir un impact potentiellement important sur le cycle du soufre ne sont pas pris en compte dans notre modèle : l'oxydation du DMS par l'ozone et le BrO, et la réaction d'oxydation hétérogène du DMSO. L'intégration de ces deux dernières réactions dans un modèle nécessite des champs d'aérosols validés aux moyennes et hautes latitudes Sud et une modélisation complexe de la chimie du BrO dans la troposphère. Elle demeure une perspective importante de ce travail. En revanche, nous avons testé la prise en compte de l'oxydation du DMS par l'ozone, en voie aqueuse et gazeuse. Elle est présentée au chapitre suivant (paragraphe 3.6).

De plus, de fortes incertitudes marquent la cinétique de certaines réactions comme l'oxydation du DMS par OH par la voie d'addition, l'oxydation du DMSO par OH, ainsi que la dépendance des constantes cinétiques et des coefficients de branchement des réactions avec la température. Les résultats de travaux cinétiques récents ont permis d'améliorer nos connaissances sur le schéma d'oxydation du DMS et une mise à jour a été réalisée. Elle est discutée au chapitre 3 (paragraphe 3.5.2).

- Les phénomènes de dépôt sont également mal connus et leur paramétrisation dans le modèle est assurément source d'incertitudes. Les données disponibles au centre du continent Antarctique étant uniquement des concentrations dans la neige et dans la glace, la comparaison des résultats du modèle à ces observations est soumise aux erreurs de définition du dépôt sec et du lessivage. Des tests de sensibilité ont été réalisés et la paramétrisation de ces processus a été ajustée (chapitre 3, paragraphe 3.4.5).
- En ce qui concerne la simulation du cycle du soufre au Dernier Maximum Glaciaire, des incertitudes supplémentaires s'ajoutent dues à la faible quantité d'informations sur les changements glaciaire-interglaciaire de paramètres climatiques ou chimiques. Le schéma de chimie du soufre a été appliqué de la même façon que pour les simulations pour le climat actuel (émissions, mécanismes chimiques). Seules les concentrations en oxydants ont été adaptées à un climat glaciaire (chapitre 4, paragraphe 4.3.1.2). De plus, si les conditions limites imposées au modèle pour un climat actuel sont relativement bien connues, ce n'est pas le cas pour le Dernier Maximum Glaciaire, notamment en ce qui concerne les conditions de surface des océans (températures et couverture de glace de mer). Ces incertitudes seront discutées au chapitre 4.

En dépit de ces incertitudes, le modèle LMD-ZT zoomé sur l'Antarctique reproduit cependant correctement la variabilité saisonnière des espèces soufrées sur la côte antarctique. L'utilisation d'un modèle de circulation générale atmosphérique est le seul moyen de pouvoir évaluer le cycle du soufre dans le temps et dans l'espace. Il est également indispensable pour interpréter les enregistrements des carottes de glace et ainsi pour améliorer notre compréhension des interactions entre le cycle du soufre et le climat.

Chapitre 3

Étude de Sensibilité liée aux Mises à Jour du Modèle

3.1 Présentation des simulations

Le chapitre précédent a permis de décrire le modèle LMD-ZT (version polaire 3.3) ainsi que le module de chimie du soufre, dont les résultats ont été validés pour un climat actuel par *Boucher et al.* [2002] et *Cosme et al.* [2002].

En avril 2004, le Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD) a diffusé la version 4 du MCGA LMD-Z. Une première étape dans ce travail de thèse a été de coupler cette version avec le module de chimie décrit précédemment, et de zoomer le modèle sur l'Antarctique. Puis, une mise à jour de la représentation de la chimie du soufre a été faite, en deux étapes. Une première mise à jour a été effectuée en 2004, tant au niveau des mécanismes réactionnels et des constantes cinétiques qu'au niveau de la paramétrisation des phénomènes de dépôt sec et de lessivage. Ce schéma chimique modifié sera nommé "chimie 2004" par la suite, en comparaison avec le schéma utilisé par *Boucher et al.* [2002] et *Cosme et al.* [2002], nommé "chimie originale". Les résultats des simulations faites alors ont été publiés dans le cadre d'une étude sur les changements glaciaire-interglaciaire [*Castebrunet et al.*, 2006] (voir chapitre 4). Suite à la mise en ligne des rapports d'évaluation de l'IUPAC [*Atkinson et al.*, 2006] et de la NASA/JPL [*Sander et al.*, 2006], une nouvelle mise à jour des constantes cinétiques a été réalisée. La paramétrisation de la chimie dans la phase aqueuse des nuages a également été ajustée. Dans ce dernier schéma chimique, noté "chimie 2007", les mécanismes réactionnels ainsi que les paramètres du dépôt sec et du lessivage restent identiques à ceux de la "chimie 2004".

Dans le but d'obtenir un climat actuel le plus réaliste possible, le modèle peut être forcé latéralement (aux moyennes latitudes Sud) à l'aide de données issues de ré-analyses météorologiques [*Genthon et al.*, 2002]. Cette démarche a été adoptée dans la thèse d'Emmanuel Cosme [*Cosme*, 2002]. Mon travail visant à simuler le cycle du soufre au Dernier Maximum Glaciaire, pour lequel il n'existe pas de données équivalentes, les simulations présentées ici sont réalisées sans forçage latéral.

Les six simulations de six ans pour le climat actuel, traitées dans ce chapitre, sont présentées Tableau 3.1.

Simulations	Version de LMD-ZT	Chimie	v_{dep}^{MSA} et $v_{dep}^{nssSO_4}$ T_{min}^{less}	T_{nuages}	Sources anthropiques
0k-orig	version 3.3	chimie originale	0,25 cm.s ⁻¹ pas de T_{min}^{less}	-30°C	non
0k-A	version 4	chimie originale	0,25 cm.s ⁻¹ pas de T_{min}^{less}	-30°C	non
0k-B	version 4	chimie 2004	0,05 cm.s ⁻¹ $T_{min}^{less} = -20^\circ\text{C}$	-30°C	non
0k-C	version 4	chimie 2007 (+O ₃)	0,05 cm.s ⁻¹ $T_{min}^{less} = -20^\circ\text{C}$	-20°C	non
0k-D	version 4	chimie 2007	0,05 cm.s ⁻¹ $T_{min}^{less} = -20^\circ\text{C}$	-20°C	oui
0k-ref	version 4	chimie 2007	0,05 cm.s ⁻¹ $T_{min}^{less} = -20^\circ\text{C}$	-20°C	non

TAB. 3.1: Présentation des simulations pour le climat actuel. Elles diffèrent de part : la version du modèle de circulation générale atmosphérique (paragraphe 3.5.1); le schéma chimique utilisé (paragraphe 3.5.2); la vitesse de dépôt sec v_{dep} des aérosols soufrés MSA et nss SO₄ (paragraphe 3.4.5); la température minimale T_{nuages} autorisant le lessivage des espèces chimiques T_{min}^{less} (paragraphe 3.4.5); la température limite définissant un nuage de glace ou en phase liquide (paragraphe 3.4.4); la prise en compte ou non des émissions anthropiques de soufre.

Seuls les résultats des cinq dernières années de chaque simulation sont considérés par la suite. En effet, la première année de simulation sert à initialiser les concentrations atmosphériques des espèces, à partir d'une atmosphère vide de traceurs. La simulation 0k-ref prenant en compte le schéma "chimie 2007" est considérée comme la simulation de référence pour un climat actuel.

Ces simulations permettent de discuter la sensibilité du modèle aux différentes modifications de paramètres mal contraints, tout en confrontant les résultats obtenus avec les données d'observation disponibles.

3.2 Les observations disponibles pour les moyennes et hautes latitudes Sud

Les mesures continues de composés soufrés sont encore rares aux moyennes et hautes latitudes Sud. Pourtant, ces observations sont indispensables pour valider les résultats du modèle. Dans le cadre du service d'observation CESOA (Étude du cycle atmosphérique du Soufre en relation avec

le climat aux moyennes et hautes latitudes Sud), le DMS, le DMSO, le SO_2 , le MSA et le sulfate sont mesurés en continu à Dumont d'Urville, sur la côte Antarctique [Preunkert *et al.*, 2007, <http://cesoa.mediasfrance.org/>]. Dans quatre autres stations antarctiques côtières, des enregistrements d'aérosols soufrés (MSA et sulfate) ont été réalisés : Halley, Neumayer [Minikin *et al.*, 1998], Mawson et Palmer [Savoie *et al.*, 1993]. La concentration de nss SO_4 est calculée en soustrayant la participation du sulfate marin à la concentration totale de sulfate grâce au rapport $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$ mesuré dans les bulles d'air de l'eau de mer [Legrand *et al.*, 1991, 1997, par exemple].

Aux moyennes latitudes, il existe également un jeu de données en ce qui concerne les espèces gazeuses (DMS, DMSO et SO_2) pour les sites de l'Ile d'Amsterdam [Putaud *et al.*, 1992; Sciare *et al.*, 2000, <http://cesoa.mediasfrance.org/>] et Cape Grim [Ayers *et al.*, 1995, 1997], ainsi que les aérosols soufrés à Cape Grim [Ayers et Gillett, 2000].

Concernant les concentrations atmosphériques en espèces soufrées, les observations à l'intérieur du continent sont encore plus rares. Des mesures estivales de concentrations atmosphériques d'aérosols soufrés ont été faites à Pôle Sud par Arimoto *et al.* [2001] et des observations en continu à Dome C commencent à voir le jour : en janvier 2006, dans le cadre du service d'observation CESOA, j'ai participé à l'installation de trois lignes d'échantillonnage (Figure 3.1) dont un impacteur afin de prélever les aérosols atmosphériques (voir annexe A). Des prélèvements ont été réalisés en continu sur l'année. Les analyses étant en cours, ces données n'ont pas pu être utilisées dans cette étude. Si les mesures de concentrations atmosphériques sont encore rares, les mesures de teneurs en aérosols soufrés, MSA et de nss SO_4 , dans le névé ou dans la glace sont plus fréquentes. Minikin *et al.* [1998] ont compilé un certain nombre de ces données pour 30 sites antarctiques, ainsi que leurs taux d'accumulation neigeuse respectifs.

L'ensemble des stations citées ici est répertorié annexe B.



FIG. 3.1: Site "propre" de la station franco-italienne Concordia où ont été installées les lignes d'échantillonnages (Janvier 2006).

3.3 Une nouvelle version du modèle de circulation générale atmosphérique

La version 4 de LMD-ZT, décrite et validée par *Hourdin et al.* [2006] à l'échelle globale et par *G. Krinner* [communication personnelle] pour les hautes latitudes, est la composante atmosphérique du modèle intégré du système Terre de l'Institut Pierre-Simon Laplace (IPSLCM4). Elle a été développée pour permettre le couplage d'autres composantes du système climatique comme l'océan et la végétation. La version 4 peut également être couplée avec le module de chimie INCA (Interaction Chimie - Aérosols), développé au laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) en collaboration avec les autres laboratoires de l'Institut Pierre et Simon Laplace (IPSL). LMDZ-INCA calcule les émissions, le transport, les transformations photochimiques, et les dépôts secs et humides des espèces chimiques et des aérosols. Contrairement au module de chimie du soufre utilisé dans ce travail, le modèle INCA permet un calcul interactif des constantes de photolyse et des concentrations en oxydants.

Dans le cadre de cette étude, le modèle INCA n'étant pas encore disponible au début de ma thèse, ces possibilités de couplage avec les autres modèles de composantes du système terrestre ne sont pas utilisées. Cependant, dans un souci de cohérence avec les autres utilisateurs du MCGA de l'IPSL, l'utilisation de la version la plus récente (version 4) est recommandée.

Dès le début de ma thèse, j'ai couplé la version 4 de LMD-ZT avec le module de chimie troposphérique du soufre décrit au paragraphe 2.2.6.2, puis zoomé la grille du modèle sur l'Antarctique.

Le passage de la version 3.3 à 4 se voulait transparent d'un point de vue des résultats pour un climat donné. Cependant, le passage d'une version à l'autre a une influence sur nos résultats. Les simulations 0k-orig et 0k-A (Tableau 3.1) devront donc être comparées.

3.4 La mise à jour de la chimie du soufre et des processus de dépôt

La chimie du soufre est encore mal connue et diverses pistes ont été suggérées par Emmanuel Cosme [Cosme, 2002] à la fin de sa thèse afin d'en améliorer la modélisation.

J'ai réalisé des mises à jour sur les réactions et les constantes de vitesse de réaction, l'ensemble est répertorié dans le Tableau 3.2.

Réactions en phase gazeuse	Constantes de réaction	Chimie	Références
DMS+OH→SO₂+...	$K_1 = 9,6.10^{-12}.e^{-234/T}$	orig	a
(Abstraction)	$K_1 = 1,13.10^{-11}.e^{-254/T}$	2004	b
	$K_1 = 1,12.10^{-11}.e^{-250/T}$	2007	c
DMS+OH→xSO₂+(1-x)DMSO+...	$K_2 = 3,04.10^{-12}.e^{350/T} \frac{\alpha}{1+\alpha}, x = 0,6$	orig	d
(Addition)	$\alpha = 1,15.10^{-31}.e^{7460/T} \cdot [M]$		
	$K_2 = \frac{1,7.10^{-42} [M].e^{7810/T}}{1+5,5.10^{-31} \cdot [M].e^{7460/T}}, x = 0$	2004	b
	$K_2 = \frac{9,5.10^{-39} [O_2].e^{5270/T}}{1+7,5.10^{-29} \cdot [O_2].e^{5610/T}}, x = 0$	2007	c
Test : DMS+O₃ →SO₂	$K_3 = 8,3.10^{-19}$		e
DMS+NO₃ →SO₂+...	$K_4 = 1,9.10^{-13}.e^{500/T}$	orig et 2004	f
	$K_4 = 1,9.10^{-13}.e^{520/T}$	2007	c
SO₂+OH→sulfate+...	$K_5 = \frac{A \cdot [M] \cdot 1,5.10^{-12} \cdot 0,6^B}{1+A \cdot [M]}$	orig et 2004	f
	$A = 3,0.10^{-31} (300/T)^{3,3}$		
	$B = 1 / (1 + \log \frac{A \cdot [M]}{1,5.10^{-12}})^2$		
	$K_5 = \frac{k_0}{1 + \frac{k_0}{k_{inf}}} \cdot Fc^{[1 + (\log \frac{k_0}{k_{inf}})^2]^{-1}}$	2007	c
	$k_0 = 4,5^{-31} \cdot [M] \cdot (300/T)^{3,9}$		
	$k_{inf} = 1,3.10^{-12} \cdot (300/T)^{0,7}$		
	$Fc = 0,525$		
DMSO+OH→β_{SO₂}SO₂+β_{MSA}+...	$K_6 = 5,8.10^{-11}$	orig	d
	$\beta_{SO_2} = 0,6$ et $\beta_{MSA} = 0,4$		
	$K_6 = 6,31^{-12} \cdot e^{800/T}$	2004	g
	$\beta_{SO_2} = -0,0123 \cdot (T - 320)$ et $\beta_{MSA} = 1 - \beta_{SO_2}$		h
	$K_6 = 6,1^{-12} \cdot e^{800/T}$	2007	i
	$\beta_{SO_2} = -0,0123 \cdot (T - 320)$ et $\beta_{MSA} = 1 - \beta_{SO_2}$		h
H₂S+OH→SO₂+...	$K_7 = 6.10^{-12} \cdot e^{-75/T}$	orig et 2004	f
	$K_7 = 6.10^{-12} \cdot e^{-80/T}$	2007	c
HO₂+HO₂ →H₂O₂+...	$K_8 = 2,3.10^{-13} \cdot e^{600/T} + 1,7.10^{-33} \cdot [M] \cdot e^{1000/T}$	orig et 2004	f
	$K_8 = 3,5.10^{-13} \cdot e^{430/T} + 1,7.10^{-33} \cdot [M] \cdot e^{1000/T}$	2007	i
H₂O₂+OH→HO₂+H₂O	$K_9 = 2,9.10^{-12} \cdot e^{-160/T}$	orig et 2004	f
	$K_9 = 1,8.10^{-12}$	2007	i
H₂O₂+hν → 2OH	Prescrits depuis IMAGES	toutes	j

Réactions en phase aqueuse	Constantes de réaction	Chimie	Références
$S_{IV} + H_2O_2 \rightarrow sulfate$	$K_{10}^{aqu} = 7,5.10^7 .e^{-4430.(\frac{1}{T} - \frac{1}{298})} . \frac{[H^+]_{aq}}{1+13.[H^+]}$	toutes	k
$S_{IV} + O_3 \rightarrow sulfate$	$K_{11}^{aqu} = 2,4.10^4$	toutes	
	$K_{12}^{aqu} = 3,7.10^5 .e^{-5530.(\frac{1}{T} - \frac{1}{298})}$	toutes	k
	$K_{13}^{aqu} = 1,5.10^9 .e^{-5280.(\frac{1}{T} - \frac{1}{298})}$	toutes	
Test : $DMS+O_3 \rightarrow DMSO$	$K_{14}^{aqu} = 5,3.10^{12} .e^{-2600/T}$	2007	l

Constantes de solubilité

DMS	$4,8.10^{-1} .e^{3100.(\frac{1}{T} - \frac{1}{298})}$	toutes	m
H ₂ S	$8,7.10^{-2} .e^{2100.(\frac{1}{T} - \frac{1}{298})}$	toutes	m
DMSO	5.10^4	toutes	m
SO ₂	$1,4.e^{2900.(\frac{1}{T} - \frac{1}{298})}$	toutes	n
H ₂ O ₂	$8,3.10^4 .e^{7400.(\frac{1}{T} - \frac{1}{298})}$	toutes	o
O ₃	$1,15.10^{-2} .e^{2560.(\frac{1}{T} - \frac{1}{298})}$	toutes	p

Constantes de dissociation

SO ₂ /SO ₃ ⁻	$1,3.10^{-2} .e^{1960.(\frac{1}{T} - \frac{1}{298})}$	toutes	k
SO ₃ ⁻ /SO ₃ ²⁻	$6,6.10^{-8} .e^{1500.(\frac{1}{T} - \frac{1}{298})}$	toutes	k

Unités : les constantes de vitesse sont en cm³.molec⁻¹.s⁻¹ en phase gazeuse, et en L.mol⁻¹.sec⁻¹ en phase aqueuse.

Les constantes de solubilité sont en mol.L⁻¹.atm⁻¹ et les constantes de dissociation en mol.L⁻¹.

a : [Atkinson *et al.*, 1989] ; b : [Atkinson *et al.*, 1997] ; c : [Atkinson *et al.*, 2006] ; d : [Chatfield *et Crutzen*, 1990]

e : [Martinez *et Herron*, 1978] ; f : [De More *et al.*, 1997] ; g : [Hynes *et Wine*, 1996] ; h : [Arsene *et al.*, 1999]

i : [Sander *et al.*, 2006] ; j : [Müller *et Brasseur*, 1995] ; k : [Seinfeld *et Pandis*, 1998] ; l : [Gershenzon *et al.*, 2001]

m : [Sander, 1999] ; n : [Lide *et Frederikse*, 1995] ; o : [O'Sullivan *et al.*, 1996] ; p : [National Bureau of Standards]

$$\partial[S_{IV}]/\partial t = -K_{10}^{aqu} [H_2O_2]_{aq} [HSO_3^-]_{aq} \text{ et } \partial[S_{IV}]/\partial t = -(K_{11}^{aqu} [SO_2, H_2O]_{aq} + K_{12}^{aqu} [HSO_3^-]_{aq} + K_{13}^{aqu} [SO_3^{2-}]_{aq}) [O_3]_{aq}$$

TAB. 3.2: Constantes cinétiques et physiques des schémas de traitement du soufre dans LMD-ZT (version 4)

La Figure 3.2 présente le schéma chimique du soufre (valable pour la "chimie 2004" et la "chimie 2007") utilisé ici, qui peut être comparé au schéma original (Figure 2.5), décrit au paragraphe 2.2.6.2. Les changements concernent les réactions d'oxydation du DMS :

- alors que la voie d'addition de l'oxydation du DMS produisait du DMSO et du SO_2 dans la chimie originale, cette même voie ne produit plus que du DMSO dans les schémas 2004 et 2007 [Arsene et al., 1999].

- les réactions d'oxydation du DMS par l'ozone en phases gazeuse et aqueuse ont été prises en compte dans la simulation 0k-C.

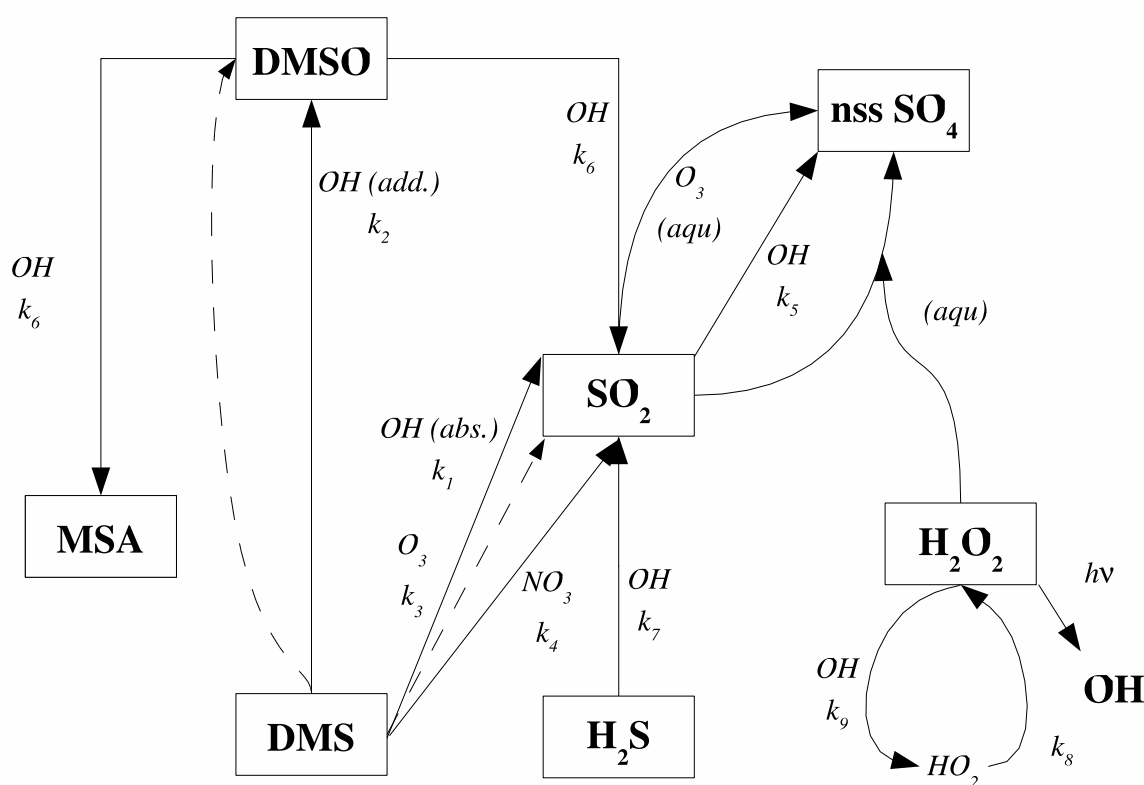


FIG. 3.2: Schéma d'oxydation du soufre dans LMD-ZT (version 4). Les flèches rectilignes et curvilignes représentent respectivement la chimie en phase gazeuse et aqueuse. Les flèches en pointillés représentent les réactions du DMS avec l'ozone, prises en compte dans la simulation 0k-C.

3.4.1 Mises à jour de constantes cinétiques

Les constantes de vitesse des réactions en phase gazeuse ont été mises à jour une première fois en 2004. Ainsi, la constante de vitesse de la réaction d'abstraction ($\text{DMS} + \text{OH}$), tirée de Atkinson et al.

[1989] pour la chimie originale a été remplacée par une valeur plus récente donnée par les mêmes auteurs [Atkinson *et al.*, 1997].

La constante de vitesse utilisée initialement pour la réaction d'addition (DMS+OH), évaluée par Chatfield et Crutzen [1990], a été remplacée par une valeur expérimentale proposée par Atkinson *et al.* [1997].

De même, la constante cinétique de la réaction (DMSO+OH), indépendante de la température, issue des travaux de Chatfield et Crutzen [1990] a été modifiée. Hynes et Wine [1996] ont réalisé une étude avec un laser pulsé sur la dépendance de la réaction à la température : ils déterminent une expression d'Arrhénius avec une forte incertitude liée au manque de données et à leur dispersion. Urbanski *et al.* [1998] ont également étudié la cinétique de (DMSO+OH) à 298K en utilisant une autre technique de spectroscopie laser et trouvent une valeur proche de l'expression d'Arrhénius calculée par Hynes et Wine [1996] à 298K. L'expression de Hynes et Wine [1996] a donc été utilisée dans la chimie 2004.

En 2006, la publication des rapports d'évaluation de l'IUPAC [Atkinson *et al.*, 2006] et de la NASA/JPL [Sander *et al.*, 2006] ont permis une dernière mise à jour de la chimie. Elle concerne l'ensemble des réactions en phase gazeuse, exceptée la réaction (DMSO+OH). Les constantes de vitesse sont présentées Tableau 3.2.

3.4.2 Les produits d'oxydation du DMS

Les deux voies d'oxydation du DMS par OH ont fait l'objet de nombreuses études en laboratoire et leurs produits de réaction sont discutés dans la littérature. Arsene *et al.* [1999], à l'aide des données de Hynes et Wine [1996], ont comparé les taux de formation de DMSO et le rendement de la voie d'addition de l'oxydation (DMS+OH). Ils suggèrent que le DMSO est le principal produit de cette voie d'oxydation. Dans notre schéma original, cette voie d'addition produit 60% de SO₂ et 40% de DMSO. Dans la chimie 2004 et la chimie 2007, seul le DMSO est produit par la voie d'addition. Boucher *et al.* [2003] ont suggéré un rôle significatif des réactions d'oxydation du DMS par l'ozone en phase aqueuse et gazeuse sur le cycle du soufre aux hautes latitudes. Il faut souligner cependant que ces réactions ont été peu étudiées à ce jour ; c'est pourquoi elles font l'objet d'une simulation test dans ce modèle (simulation 0k-C), discutée au paragraphe 3.6. Gershenzon *et al.* [2001] ont estimé que la vitesse de réaction en phase aqueuse dépasse celle en phase gazeuse d'environ six ordres de grandeur.

3.4.3 Les produits d'oxydation du DMSO

Arsene *et al.* [1999] ont suggéré qu'en l'absence d'oxydes d'azote (NO_x), le DMSO réagit avec OH pour former majoritairement de l'acide méthanesulfinique (MSIA). Une seconde étude [Arsene *et al.*, 2002] a confirmé que la réaction (DMSO+OH) aboutit à la formation de 80-99% de MSIA en l'absence comme en présence de NO_x. Cette étude montre une disparition rapide du MSIA dans

la chambre de réaction, mais ses produits de réaction restent incertains. Les auteurs donnent des taux de formation de SO_2 et la contribution des voies d'addition et d'abstraction de l'oxydation du DMS dans la production de SO_2 pour trois valeurs de température. La relation entre le taux de SO_2 produit par la voie d'addition en fonction de la température est linéaire et nous avons calculé l'équation de cette droite correspondant au coefficient de branchement du SO_2 (β_{SO_2}) de la réaction $\text{MSIA} + \text{OH} \rightarrow \beta_{\text{SO}_2}\text{SO}_2 + \beta_{\text{MSA}}\text{MSA}$.

On obtient :

$$\beta_{\text{SO}_2} = -0,0123 \cdot (T - 320) \text{ pour } 239\text{K} \leq T \leq 320\text{K}$$

$$\beta_{\text{SO}_2} = 1 \text{ pour } T < 239\text{K}$$

$$\beta_{\text{SO}_2} = 0 \text{ pour } T > 320\text{K}$$

Nous avons supposé que le MSA était le seul autre produit de cette réaction et le coefficient de branchement β_{MSA} du MSA s'écrit $\beta_{\text{MSA}} = 1 - \beta_{\text{SO}_2}$. La vitesse de disparition du MSIA étant rapide, les réactions du DMSO et du MSIA sont contractées en une seule dans le schéma chimique du modèle :



Si l'évaluation de *Sander et al.* [2006] fournit des recommandations pour les constantes cinétiques des réactions ($\text{DMSO} + \text{OH}$) et ($\text{MSIA} + \text{OH}$), elle ne donne pas de proposition claire concernant les produits de ces réactions. *Sander et al.* [2006] suggèrent qu'il y a de fortes évidences pour que le MSIA soit le produit de réaction dominant de ($\text{DMSO} + \text{OH}$). Une étude récente [*Kukui et al.*, 2003] suggère que l'unique produit de la réaction ($\text{MSIA} + \text{OH}$) est le SO_2 . Par ailleurs, une étude mécanistique de terrain basée sur des mesures très détaillées d'oxydants et d'espèces soufrées à la station antarctique de Palmer (campagne SCATE, Sulfur Chemistry in the Antarctic Troposphere Experiment) propose une production significative de MSA à partir du DMSO [*Davis et al.*, 1998]. En raison des fortes incertitudes existantes, les produits de la réaction ($\text{MSIA} + \text{OH}$) n'ont pas été modifiés dans le mécanisme de la chimie 2007.

3.4.4 La chimie aqueuse

La chimie aqueuse dépend de la température qui règne dans le nuage. En effet, elle ne peut avoir lieu que si le nuage contient de l'eau liquide. Or, à partir d'une certaine température, le nuage s'englace. D'après *Young* [1993], les gouttelettes nuageuses gèlent en moyenne aux environs de -20°C . La chimie originale et la chimie 2004 autorisent la présence d'eau dans les nuages pour des températures allant jusque -30°C , tandis que la chimie 2007 l'autorise jusque -20°C seulement.

3.4.5 Les processus de dépôt

Nous n'avons pas trouvé d'étude pertinente concernant les vitesses de dépôt sec du MSA et du nss SO_4 sur la neige. Dans le module de chimie du soufre original, les valeurs adoptées pour l'ensemble

des surfaces sont issues d'une étude sur les surfaces herbeuses [Wesely *et al.*, 1985].

Les mesures d'aérosols soufrés (MSA et nss SO₄) dans la neige et la glace peuvent permettre d'évaluer la pertinence des paramétrisations des processus de dépôt pour ces deux espèces. Le lessivage domine la plupart du temps, mais le dépôt sec devient significatif, voire prédominant, aux endroits où les précipitations sont faibles, comme c'est le cas sur le plateau antarctique [Harder *et al.*, 2000]. Des tests de sensibilité ont été réalisés et les résultats des simulations ont été comparés avec une compilation d'observations de flux de dépôt de MSA et nss SO₄ sur le plateau antarctique et sur la côte [Legrand *et al.*, 1997; Minikin *et al.*, 1998]. Les vitesses de dépôt sec pour MSA et nss SO₄ sur la glace ont ainsi été réduites (Tableau 3.3) de 0,25 à 0,05 cm.s⁻¹ et la paramétrisation du lessivage a été ajustée, avec l'annulation du dépôt humide pour des températures inférieures à -20°C. Ces ajustements tendent à augmenter le temps de vie des aérosols soufrés dans l'atmosphère.

Il faut noter que l'utilisation d'observations de flux de dépôts issus de mesures de concentrations dans la neige Antarctique pour contraindre le modèle biaise la validation de nos résultats pour laquelle nous utilisons des données similaires. Cependant, en l'absence de mesures directes de vitesses de dépôt des aérosols soufrés, nous n'avons pas eu d'autre solution. Par ailleurs, la plupart des données utilisées ici ont été obtenues en régions côtières, alors que les mesures dans les carottes de glace que nous utiliserons pour la validation de nos simulations proviennent de l'Antarctique central.

	DMS ^e	SO ₂	H ₂ S ^e	DMSO ^c	H ₂ O ₂ ^c	MSA	nss SO ₄
Océans	0	0,7 ^a	0	1	1	0,05 ^d	0,05 ^d
Glace	0	0,2 ^e	0	0	0,04	0,05 ^f	0,05 ^f
Continent	0	0,2 ^b	0	0	1,5	0,25 ^d	0,25 ^d

a : [Garland, 1977] ; b : [Clarke *et al.*, 1997]

c : [Chatfield et Crutzen, 1990] ; d : [Wesely *et al.*, 1985]

e : [Boucher *et al.*, 2002] ; f : cette étude

TAB. 3.3: Vitesse de dépôt sec (en cm.s⁻¹) prescrites dans le modèle.

3.5 Résultats et discussion

Les simulations présentées dans le Tableau 3.1 sont comparées entre elles et avec les observations disponibles.

Dans une première partie (paragraphe 3.5.1), les résultats des simulations 0k-orig (avec la version 3.3 de LMD-ZT) et 0k-A (avec la version 4) sont discutés, afin d'évaluer l'impact du changement de version du modèle d'atmosphère LMD-ZT sur le cycle du soufre. Les différentes versions du schéma chimique, prises en compte par les simulations 0k-A, 0k-B et 0k-ref sont comparées au paragraphe 3.5.2. Un troisième paragraphe (3.6) présente l'apport de l'oxydation du DMS par l'ozone (simulation 0k-C). Enfin, le rapport R entre les concentrations de MSA et de nss SO₄ est discuté au paragraphe 3.7.

3.5.1 Changement de version du Modèle de Circulation Générale Atmosphérique LMD-ZT

3.5.1.1 Caractéristiques générales des résultats

Globalement, la version 4 du modèle de circulation générale atmosphérique calcule des teneurs en espèces soufrées réduites par rapport à la version 3.3. Entre 60 et 90° Sud et en moyenne sur la colonne troposphérique (les 8 premiers kilomètres environ), le passage à la version 4 entraîne une diminution moyenne du DMS de 17%, du DMSO de 45%, du SO₂ de 12%, du MSA de 32% et une augmentation du nss SO₄ de 30%. Les Figures 3.3, 3.4 et 3.5 présentent les profils verticaux atmosphériques des différences normalisées des concentrations en espèces soufrées entre 0k-A et 0k-orig, en été et en hiver. La différence normalisée pour une espèce X est :

$$\frac{[X]_{0k-A} - [X]_{0k-orig}}{([X]_{0k-A} + [X]_{0k-orig})/2}$$

Ces Figures montrent des variations non homogènes, ni verticalement, ni en fonction de la latitude. Si entre 42 et 72° Sud environ, les concentrations en DMS sont plus faibles pour la version 4, au Sud de 72° Sud et donc au-dessus du continent Antarctique, le DMS augmente légèrement. Vers 35-40° Sud, des quantités plus importantes de DMS sont simulées par la version 4 sur toute la colonne troposphérique. Une structure spatiale relativement similaire apparaît pour le DMSO et le SO₂, tous deux produits directement par l'oxydation du DMS. Cependant, la version 4 du modèle favorise la production de SO₂ par rapport à celle de DMSO, sauf aux très hautes latitudes.

En ce qui concerne les aérosols soufrés, ils sont en quantités moindres en moyenne dans les 4-5 premiers kilomètres de la troposphère. Les diminutions les plus fortes sont simulées par la version 4 au-dessus du continent antarctique pour le nss SO₄, et au-dessus de l'Océan Austral pour le MSA. Des concentrations plus élevées sont simulées par la version 4 au sommet de la colonne atmosphérique. Il semblerait donc que la circulation atmosphérique de la version 4 favorise le transport vertical des espèces chimiques.

3.5.1.2 Le DMS

Les variations des concentrations atmosphériques de DMS en surface liées au changement de version du modèle d'atmosphère peuvent être liées :

- au calcul des flux de DMS entre l'océan et l'atmosphère
- aux vitesses d'oxydation du DMS

a) Influence du calcul des flux de DMS entre l'océan et l'atmosphère

Ce calcul est formulé en fonction de la concentration océanique de DMS, de la couverture de glace de mer, et de la vitesse de transfert de gaz entre l'océan et l'atmosphère k_w , qui dépend elle-même de la vitesse du vent à 10 m et de la température de l'eau de surface. Les concentrations océaniques de DMS et les conditions de surface des océans (glace de mer et température de surface de l'océan)

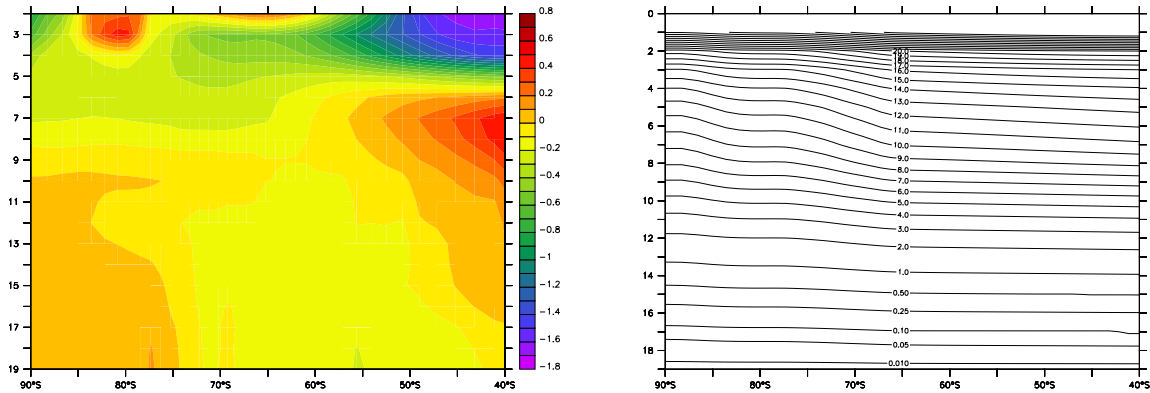


FIG. 3.3: Différences normalisées entre les teneurs de DMS simulées par 0k-A et 0k-orig (à gauche). L'échelle de gauche représente les niveaux verticaux pris en compte par le modèle (Figure de droite) : le niveau 19 est environ à 7 m au-dessus de la surface et la tropopause, à une altitude de 7-8 km pour ces latitudes, est située entre les niveaux 7 et 6. Ces altitudes sont approximatives puisque le modèle est formulé en coordonnées hybrides. En particulier, au-dessus de l'Antarctique, le premier niveau, à 7 m au-dessus de la surface, est situé à environ 3,5 km d'altitude.

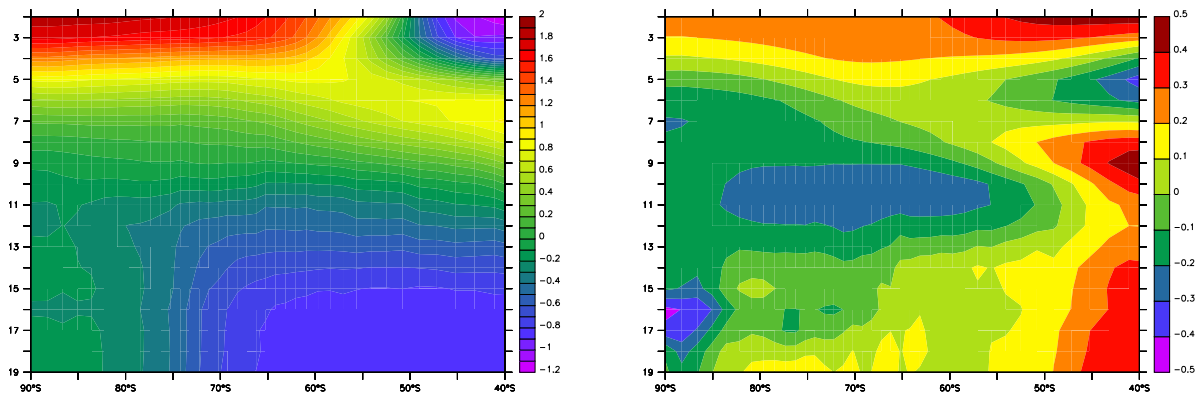


FIG. 3.4: Différences normalisées entre les teneurs de DMSO (à gauche) et de SO₂ (à droite) simulées par 0k-A et 0k-orig.

sont prescrites dans les deux versions du modèle. En ce qui concerne les concentrations océaniques de DMS, la même climatologie de *Kettle et al.* [1999] a été utilisée dans les deux versions. En revanche, les conditions de surface des océans ont été mises à jour pour la version 4 : elles ont été construites d'après les données du PCMDI (Program for Climate Model Diagnosis and Intercomparison) [Taylor

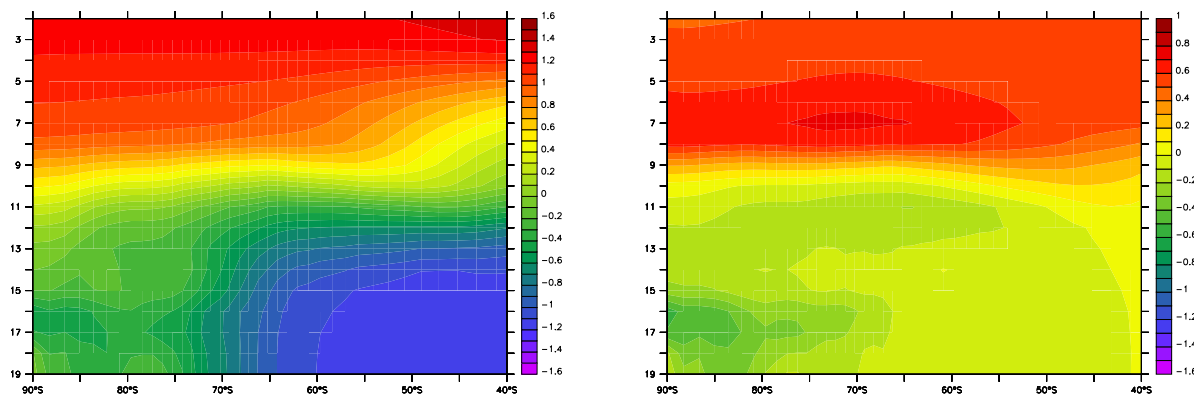


FIG. 3.5: Différences normalisées entre les teneurs de MSA (à gauche) et de nss SO_4 (à droite) simulées par Ok-A et Ok-orig. Les concentrations importantes de MSA et de nss SO_4 dans la stratosphère sont irréalistes car les puits stratosphériques des espèces soufrées ne sont pas pris en compte dans le modèle.

et al., 2000].

En moyenne entre 60 et 90° Sud, la température de surface des océans se situe entre 271,1 et 272,1 K suivant la saison pour la version 3.3 et entre 271,7 et 273,0 K pour la version 4, soit une augmentation d'environ 1 K. D'après la formulation de la vitesse de transfert de *Liss et Merlivat* [1986], une température de surface des océans plus élevée entraîne une vitesse de transfert plus grande. Cependant, cet effet est très faible : pour des vitesses de vent à 10 m équivalentes, une augmentation de 1 K de la température de surface de l'océan entraîne une augmentation de moins de 1% de la vitesse de transfert k_w .

La couverture de glace de mer de l'hémisphère Sud est un peu moins étendue pour la version 4 du modèle, de 2% en été et de 5% en hiver. Elle favorise donc le transfert du DMS vers l'atmosphère. Cette diminution de la superficie de la glace de mer peut expliquer les augmentations locales de DMS au-dessus de la surface de l'océan observées autour des côtes antarctiques (Figure 3.6).

La vitesse du vent à 10 m calculée par la version 4 est plus importante en moyenne que celle calculée par la version 3.3. Cette augmentation est bien visible au-dessus du continent Antarctique et au niveau des régions océaniques côtières. En revanche, plus au Nord, des vitesses plus faibles sont simulées par la version 4 au-dessus de l'Océan Austral (Figure 3.7).

Les vents à 10 m ont une influence sur la vitesse de transfert k_w , et ainsi sur les flux de DMS entre l'océan et l'atmosphère ; les vitesses de vent plus faibles au-dessus de l'océan ont tendance à réduire ces flux tandis qu'ils sont accrus au niveau des côtes par des vents plus importants.

L'ensemble de ces variations entre les deux versions de modèle d'atmosphère entraîne, en moyenne entre 60° et 90° Sud, une réduction de 20% des flux de DMS entre l'océan et l'atmosphère pour la

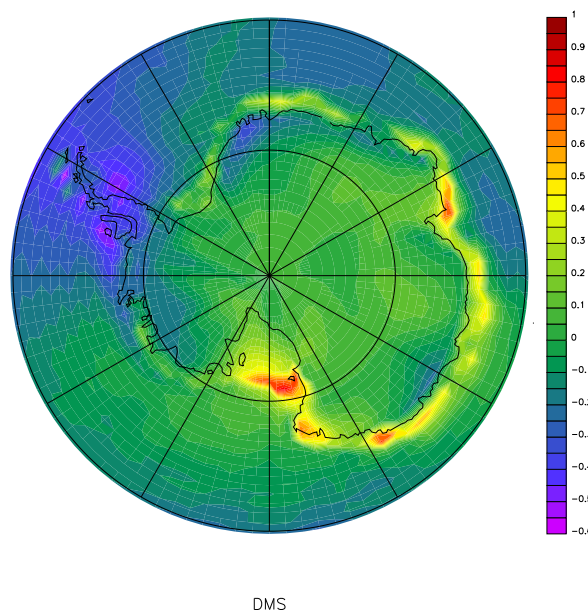


FIG. 3.6: Différences normalisées entre les concentrations en surface de DMS simulés par 0k-A et 0k-orig.

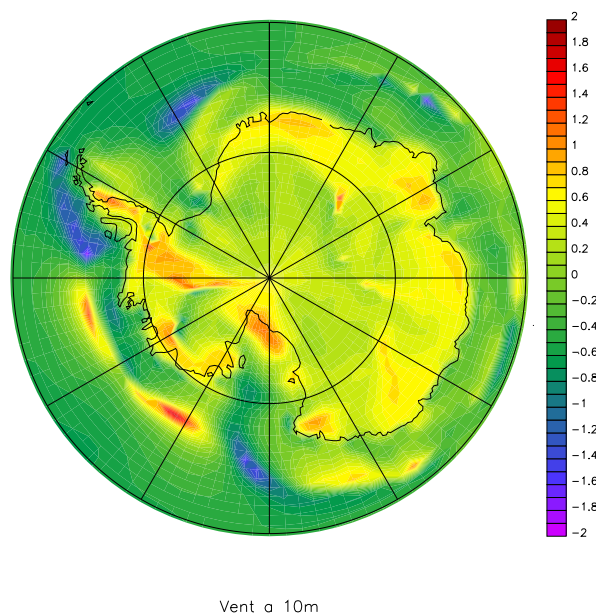


FIG. 3.7: Différences normalisées entre les vitesses de vent à 10 m calculées par 0k-A et 0k-orig

version 4. Cependant, si les flux de DMS sont plus faibles au-dessus des régions océaniques, des flux beaucoup plus importants sont simulés au niveau des côtes antarctiques.

La version 4 du modèle d'atmosphère simule des vents à 10 m plus faibles que la version 3.3 au-dessus de l'Océan Austral, à l'origine d'une diminution globale des flux de DMS et par conséquent des concentrations atmosphériques de DMS. Cependant, la légère diminution de la superficie de glace de mer, ainsi que le calcul de vents à 10 m plus importants autour des côtes antarctiques entraînent une forte augmentation locale des flux de DMS entre l'océan et l'atmosphère, et des teneurs atmosphériques de DMS plus élevées au-dessus du continent Antarctique.

b) Influence des vitesses d'oxydation du DMS

Les constantes cinétiques des réactions d'oxydation du soufre dépendent de la température. Cette dépendance va ainsi influencer sur les vitesses de réaction, calculées comme le produit de la constante de vitesse et des concentrations en réactifs. Entre 60 et 90° Sud et en moyenne pour la colonne troposphérique et pour l'année, la version 4 simule une température plus basse de 0,8 K que la version 3.3 (températures plus froides de 1 à 2 K en été et de 3 K en hiver). La Figure 3.8 montre que cette diminution n'est pas homogène spatialement. En été, les températures sont plutôt plus élevées au-dessus du continent pour la version 4 mais plus basses entre 55 et 63° Sud, soit au niveau des côtes antarctiques. En hiver, la version 4 simule des températures bien plus basses dans la basse troposphère au sud d'environ 60° Sud. En revanche, au-dessus du continent et au-dessus des régions océaniques au nord de 60° Sud, les températures sont plus élevées. En moyenne sur l'année et entre 60 et 90° Sud, cette variation des températures est faible et ce sont les moindres teneurs de DMS (-17% en été et -14% en hiver) qui sont à l'origine d'une diminution de 20% en été et de 12% en hiver des vitesses d'oxydation du DMS calculées par la version 4 par rapport à celles calculées par la version 3.3. En été, la faible diminution de la constante de vitesse k_2 (oxydation du DMS par voie d'addition) accentue la réduction de la vitesse de disparition du DMS tandis qu'en hiver, c'est la faible augmentation de k_4 (oxydation du DMS par NO_3) et celle de k_2 (seulement pour les basses latitudes) qui la compense.

3.5.1.3 Les produits d'oxydation du DMS

La complexité spatiale des changements observés entre les résultats des versions de modèle 3.3 et 4 rend difficile une interprétation précise des concentrations en produits d'oxydation du DMS. Les changements de concentration d'une espèce chimique peuvent être liés à des effets d'espèce source (précurseur), de transport ou de température sur les constantes cinétiques.

Entre 60 et 90° Sud et en moyenne pour la colonne troposphérique en été, les vitesses de formation du DMSO et du SO_2 sont réduites de 20% et 24%. En hiver, elles sont également réduites (-12%) mais demeurent négligeables du fait des concentrations très faibles de OH, surtout pour le DMSO. Cette réduction est majoritairement due à la diminution des niveaux de DMS.

Les rapports de mélange du DMSO en surface (Figure 3.10) sont diminués globalement aux latitudes Sud : fortement aux moyennes latitudes et au-dessus de l'Océan Austral, mais beaucoup moins au-dessus du continent antarctique. Ils tendent à devenir similaires pour les deux versions au fur et à

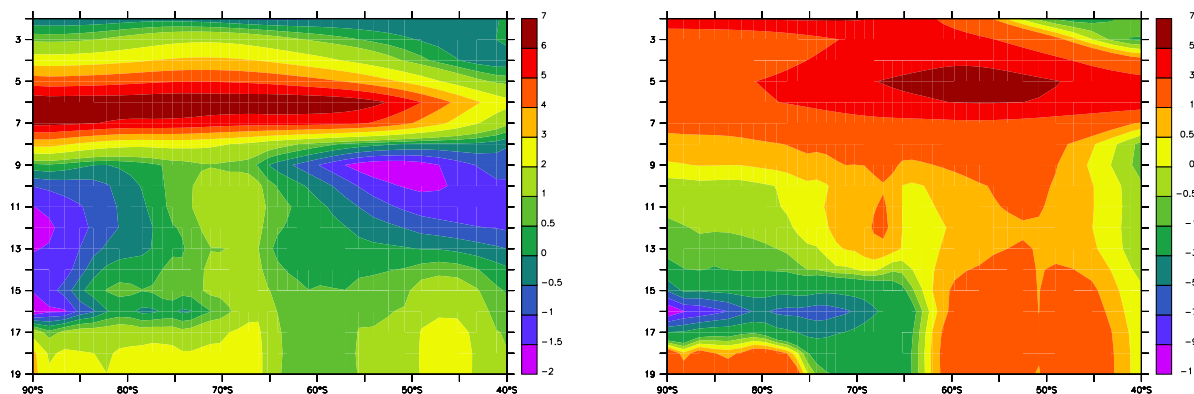


FIG. 3.8: Différences entre les températures simulées par 0k-A et 0k-orig, en été (à gauche) et en hiver (à droite).

mesure que l'on s'approche du Pôle Sud. Les concentrations en surface de SO_2 varient peu mais la Figure 3.10 montre une légère augmentation au niveau des côtes antarctiques, avec un pic au-dessus de la mer de Ross, probablement lié à un effet de glace de mer puisqu'on le retrouve pour le DMS. La Figure 3.9 présente les profils verticaux atmosphériques des différences normalisées des concentrations de DMSO et SO_2 en été (la formation de ces deux espèces en hiver étant faible). Les concentrations troposphériques importantes de DMS simulées par la version 4 vers 35-40° Sud et au-dessus de l'Antarctique sont probablement à l'origine de teneurs accrues de DMSO (Figure 3.3). Cette augmentation est accentuée dans les régions à basse température où la voie d'addition est favorisée (haute troposphère et Antarctique central). La légère augmentation des teneurs en SO_2 pour la version 4 (de façon directe par oxydation du DMS ou indirect par oxydation du DMSO) aux basses latitudes provient probablement aussi du DMS. Le SO_2 produit au niveau de ces latitudes semble être transporté vers les plus hautes latitudes : des concentrations en SO_2 un peu plus élevées au-dessus de l'océan sont calculées par la version 4 du modèle. La version 4 simule des niveaux de SO_2 légèrement réduits au-dessus du continent, pouvant être liés à la réduction de la température au-dessus de la couche limite antarctique, qui favorise la production du DMSO au détriment du SO_2 .

Les variations des concentrations en SO_2 et DMSO induisent des variations très similaires respectivement des concentrations en nss SO_4 et MSA (Figure 3.5). A la surface, la version 4 simule des teneurs en nss SO_4 globalement moins importantes mais présente un pic de concentration au-dessus de la mer de Ross et des augmentations locales le long des côtes. En ce qui concerne le MSA, ses concentrations sont nettement diminuées au-dessus des régions océaniques en raison des moindres teneurs en DMSO, et plus élevées au-dessus de l'Antarctique.

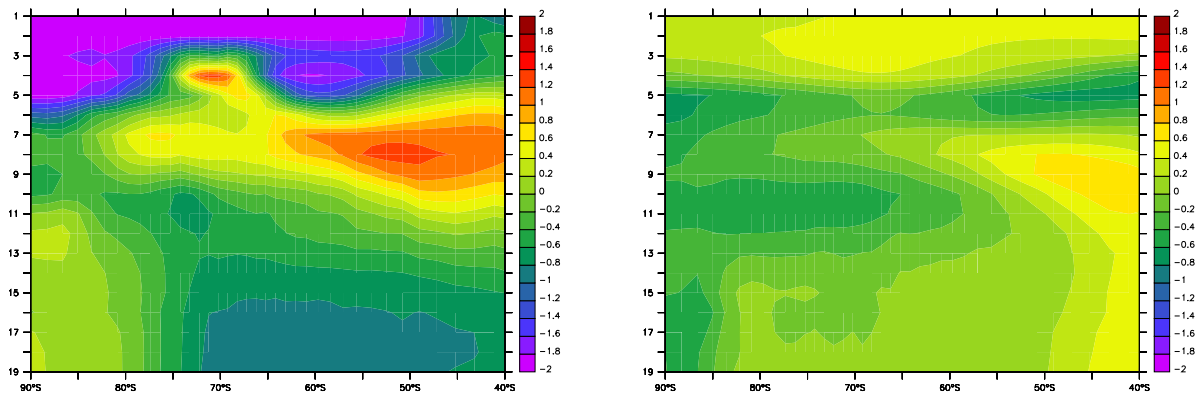


FIG. 3.9: Différences normalisées entre les concentrations de DMSO (à gauche) et de SO₂ (à droite) simulées par *Ok-A* et *Ok-orig* en été.

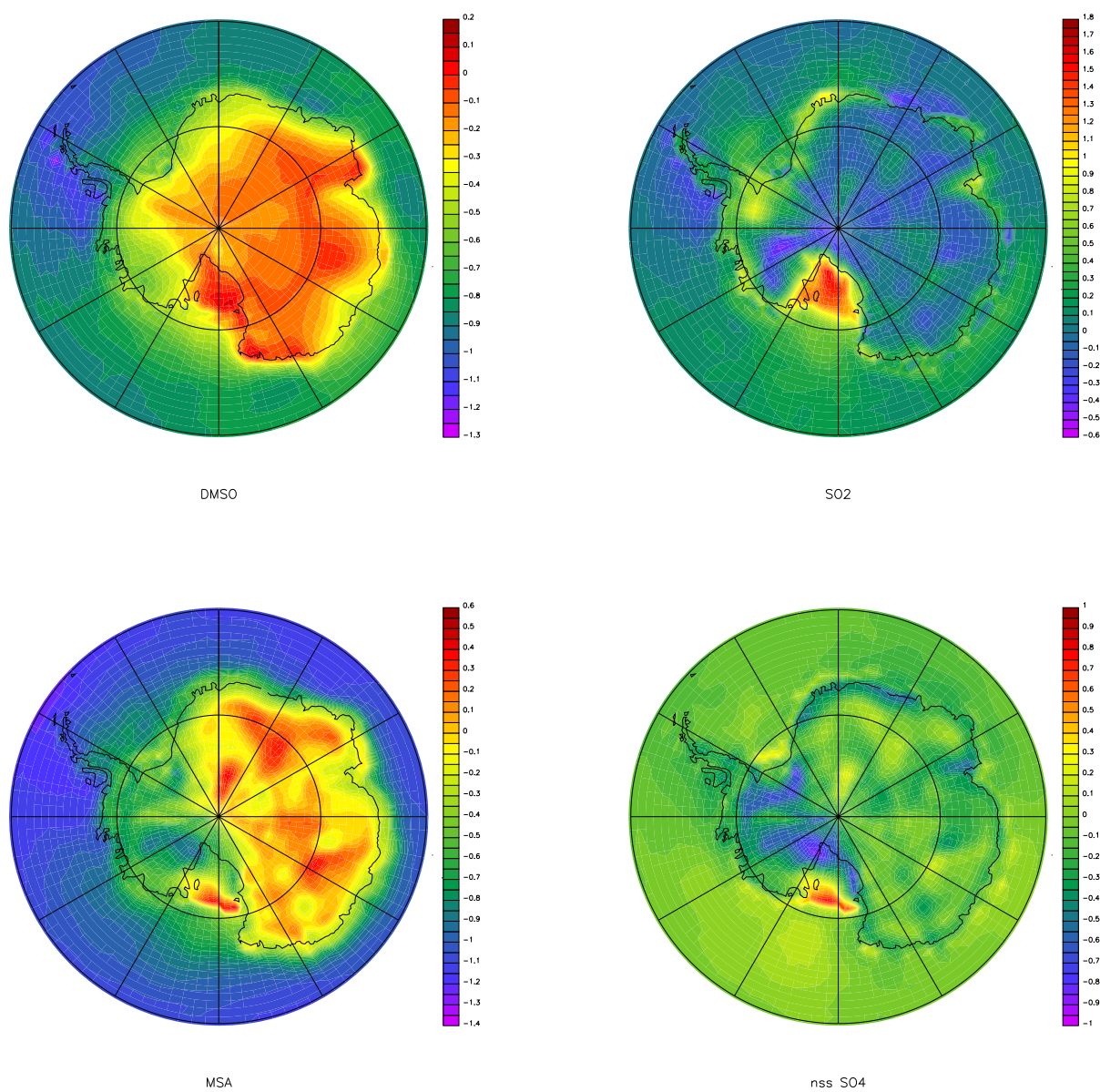


FIG. 3.10: Différences normalisées entre les rapports de mélange en surface des espèces soufrées simulés par *Ok-A* et *Ok-orig*.

3.5.1.4 Bilan

Les variations des composantes de la circulation atmosphérique simulées par les deux versions du modèle LMD-ZT, induisent des modifications non négligeables des teneurs atmosphériques en espèces soufrées. Les flux d'émission du DMS sont fortement influencés par les conditions de surface des océans et la vitesse du vent. Au-dessus de l'Océan Austral, la version 4 du modèle calcule des flux de DMS plus faibles que la version précédente, liés à des vitesses de vent à 10 m moins importantes. En revanche, au large des côtes antarctiques, la réduction de la superficie de la glace de mer, ainsi que des vitesses de vents plus fortes entraînent des flux de DMS très élevés pour la version 4. Cette augmentation des sources de DMS, associée à des vitesses de vent plus importantes au-dessus du continent antarctique, est à l'origine de concentrations plus élevées de DMS au centre du continent. Ainsi, à proximité des régions océaniques, les concentrations des produits d'oxydation du DMS sont réduites car l'effet des sources de DMS domine. En revanche, au centre du continent, les effets de transport dominant et la version 4 du modèle d'atmosphère simule donc des concentrations en produits d'oxydation du DMS plus importantes.

3.5.2 Les modifications du schéma chimique

Les trois simulations 0k-A (avec la chimie originale), 0k-B (chimie 2004) et 0k-ref (chimie 2007) diffèrent de par le mécanisme chimique et la paramétrisation des processus de dépôt (voir Tableau 3.1). Le Tableau 3.4 présente les rapports de vitesses de réaction et de constantes cinétiques 0k-B/0k-A et 0k-ref/0k-B, en été (décembre, janvier, février) et en hiver (juin, juillet, août) pour 3 régions : la région située entre 60 et 90° Sud, la station côtière de Dumont d'Urville et la station centrale de Dome C.

Le Tableau 3.4 montre que deux constantes cinétiques ont des valeurs très différentes d'un mécanisme à l'autre :

- La réaction d'oxydation du DMS par OH, voie d'addition (k_2).

La vitesse de cette réaction diminue lorsque la température augmente (Figure 3.11). La pente de cette diminution est réduite pour le schéma chimique 2004 (simulation 0k-B) et fortement accentuée lorsque la température est supérieure à -30°C pour le mécanisme de la chimie 2007 (simulation 0k-ref). Pour ce dernier, k_2 augmente avec la température entre -70 et -40°C environ. La densité atmosphérique a un effet beaucoup plus faible que la température (légère augmentation de k_2 , en particulier à haute température). Les produits de cette réaction ont également été modifiés : avec la chimie originale, elle produisait 60% de SO₂ et 40% de DMSO, alors qu'elle produit uniquement du DMSO avec les chimies 2004 et 2007.

- La réaction du DMSO avec OH (k_6).

Dans la chimie originale, la constante de vitesse k_6 est indépendante de la température et cette réaction

Vitesses de réaction	Entre 60 et 90°S		A Dumont d'Urville		A Dome C	
	0k-B/0k-A	0k-ref/0k-B	0k-B/0k-A	0k-ref/0k-B	0k-B/0k-A	0k-ref/0k-B
Vdisp (DMS)	1,1/1,0	1,2/1,0	1,3/0,9	1,0/1,1	0,9/1,1	0,6/1,0
Vform (DMSO)	2,7/2,6	1,3/1,8	3,4/2,4	1,0/1,8	2,3/2,7	0,7/1,3
Vdisp (DMSO)	4,0/7,3	1,0/1,3	3,4/6,2	1,1/1,3	2,2/12,1	0,7/1,4
Vform (SO₂)	1,6/1,0	1,0/1,0	1,6/0,9	1,0/1,1	2,4/1,1	0,7/1,0
Vdisp (SO₂)	0,8/1,0	1,2/2,3	0,9/1,0	1,3/2,2	0,8/0,9	2,1/2,2
Vform (MSA)	3,0/1,4	1,0/1,3	3,2/2,4	1,1/1,3	0,2/10,9	0,7/1,4
Vform (nss SO₄)	0,8/1,0	1,2/2,3	0,9/1,0	1,3/2,2	0,8/0,9	2,1/2,2
k1	1,1/1,1	1,0/1,0	1,1/1,1	1,0/1,0	1,1/1,1	1,0/1,0
k2	1,2/1,0	1,3/1,9	1,2/1,0	1,1/1,8	1,0/1,0	1,9/1,5
k4	1,0/1,0	1,1/1,1	1,0/1,0	1,1/1,1	1,0/1,0	1,1/1,1
k5	1,0/1,0	0,9/0,9	1,0/1,0	0,9/0,9	1,0/1,0	0,9/1,0
k6	2,2/2,9	1,0/1,0	2,1/2,6	1,0/1,0	3,1/5,1	1,0/1,0

TAB. 3.4: Rapports (en été/en hiver) des vitesses de formation V_{form} et de disparition V_{disp} calculées entre simulations 0k-B/0k-A et 0k-ref/0k-B. Les valeurs sont arrondies au dixième.

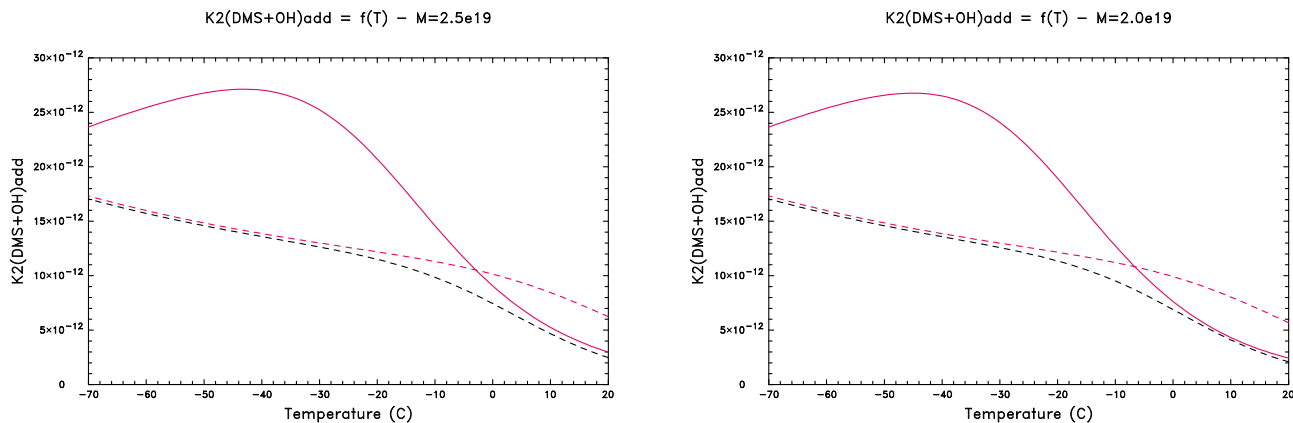


FIG. 3.11: Variations de la constante de vitesse k_2 de la réaction (DMS+OH) par addition en fonction de la température pour une densité atmosphérique de $2,5 \cdot 10^{19}$ molécules/cm³ à gauche (proche de celle observée à Dumont d'Urville) et de $2 \cdot 10^{19}$ molécules/cm³ à droite (proche de celle observée à Dome C) : en pointillés noirs, la chimie originale (0k-A) ; en rouge, la chimie 2004 (pointillés, 0k-B) et la chimie 2007 (ligne continue, 0k-ref).

produit 60% de SO₂ et 40% de MSA. Les valeurs de k_6 sont très proches pour les chimies 2004 et 2007 (Figure 3.12). La vitesse de réaction diminue quand la température augmente et la production de MSA n'a lieu qu'au-dessus de -34°C.

Ces changements majeurs du schéma chimique induisent des changements de la vitesse de disparition du DMS qui varient avec la température, et donc avec la zone géographique étudiée (Tableau 3.4). Les vitesses de formation et de disparition des produits d'oxydation du DMS varient aussi de manière complexe. On peut noter (Tableau 3.4) que les vitesses sont beaucoup plus variables pour le DMSO (intermédiaire réactionnel minoritaire par rapport au SO₂) que pour les autres espèces.

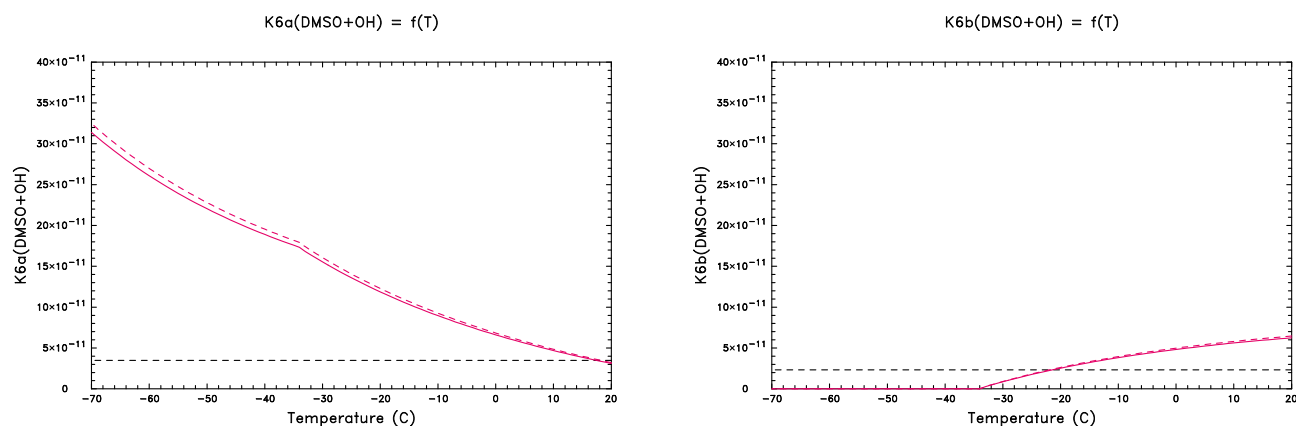


FIG. 3.12: Variations de la constante de vitesse k_6 de la réaction (DMSO+OH) conduisant à la formation de SO_2 (à gauche) et de MSA (à droite) en fonction de la température : en pointillés noirs, la chimie originale (0k-A) ; en rouge, la chimie 2004 (pointillés, 0k-B) et la chimie 2007 (ligne continue, 0k-ref).

3.5.2.1 Le DMS

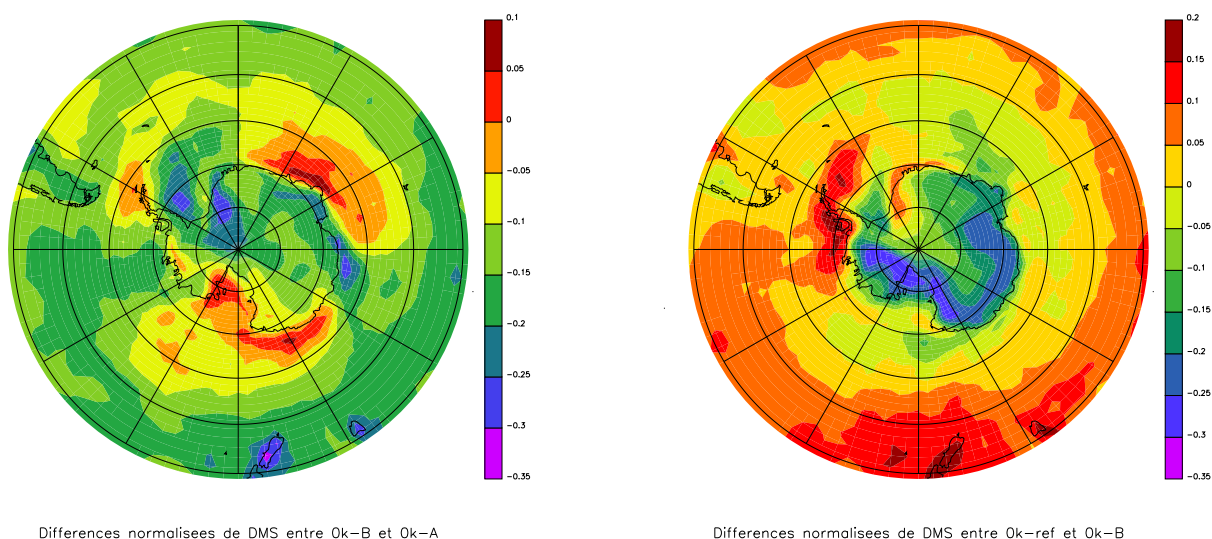


FIG. 3.13: Différences normalisées des concentrations de surface de DMS (en moyenne annuelle) entre 0k-B et 0k-A (à gauche) et 0k-ref et 0k-B (à droite).

Globalement, entre 60 et 90° Sud, les modifications des constantes cinétiques k_1 , k_2 et k_4 du schéma chimique induisent une diminution des teneurs en DMS en été, de 7% entre 0k-A et 0k-B et une augmentation de 3% entre 0k-B et 0k-ref. En hiver, les concentrations en DMS sont stables entre 0k-A et 0k-B (moins de 1% de différence) et on observe une diminution de 7% entre 0k-B et 0k-ref. La Figure 3.13 confirme l'inhomogénéité spatiale des variations des concentrations en DMS entre les simulations. 0k-B (chimie 2004) simule bien des teneurs en surface plus basses par rapport à 0k-A (chimie originale), au centre du continent et sur une grande partie de l'Océan Austral ; cependant, des

quantités plus importantes sont calculées dans certaines zones du pourtour antarctique (au Nord-Est du continent, au-dessus de la mer de Ross et au Nord de Dumont d'Urville). 0k-ref (chimie 2007) simule une diminution moyenne des teneurs en DMS par rapport à 0k-B (chimie 2004) au-dessus du continent, mais calcule des concentrations de DMS similaires ou plus fortes au niveau de la région océanique bordant la péninsule Antarctique.

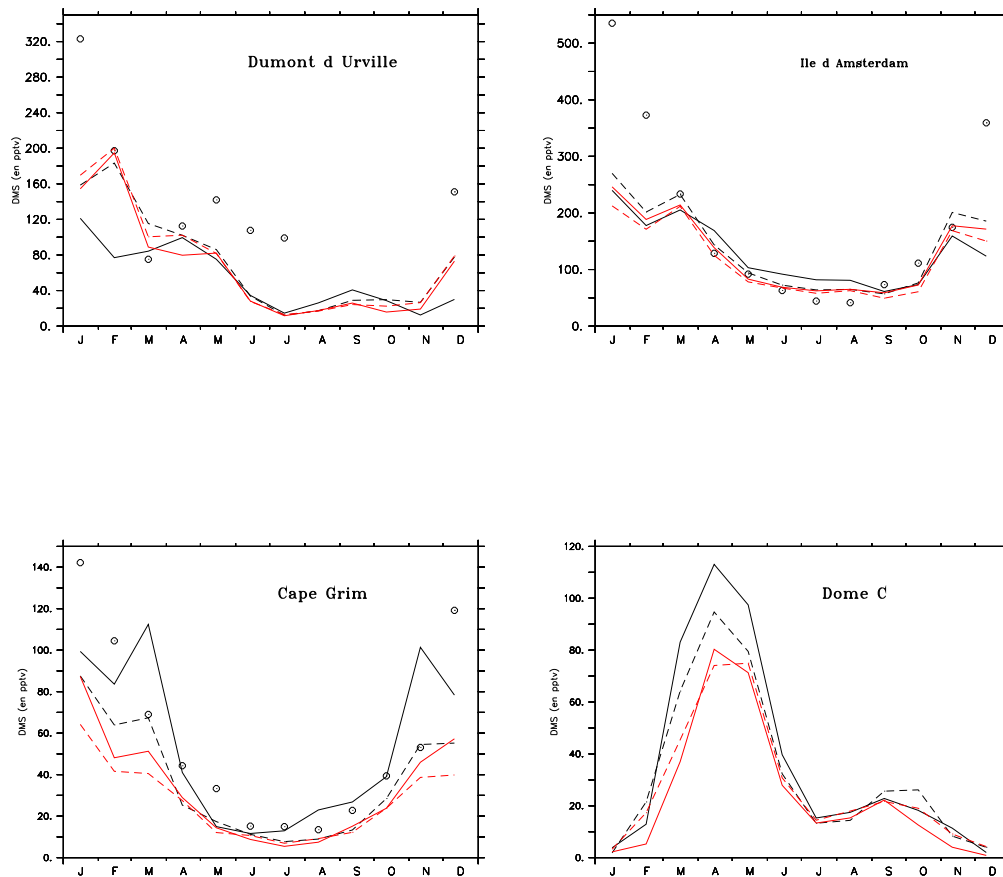


FIG. 3.14: Rapports de mélange en surface de DMS (en pptv) pour différentes stations, mesurés (cercles : [données de CESOA, <http://cesoa.mediasfrance.org/>] pour Dumont d'Urville et l'Ile d'Amsterdam, [Ayers et al., 1995] pour Cape Grim) et simulés (lignes). En noir, les simulations 0k-orig (ligne continue) et 0k-A (pointillés) ; en rouge, les simulations 0k-ref (ligne continue) et 0k-B (pointillés). Le modèle ne prenant pas en compte l'effet des interactions air-neige sur les oxydants dans la couche limite antarctique [Chen et al., 2001; Davis et al., 2001], on ne s'attend pas à des résultats réalistes pour les espèces gazeuses à Dome C.

La vitesse de disparition du DMS s'écrit :

$$v_{DMS}^{disp} = k_1 \cdot [DMS] \cdot [OH] + k_2 \cdot [DMS] \cdot [OH] + k_4 \cdot [DMS] \cdot [NO_3]$$

Cette diminution des teneurs atmosphériques est liée à la mise à jour des constantes cinétiques, et plus particulièrement à l'augmentation de la constante cinétique k_2 (réaction du DMS avec OH par

addition), comme le montre le Tableau 3.4. Les variations de v_{DMS}^{disp} sont globalement plus faibles que celle de k_2 : les effets de l'augmentation de k_2 et de la diminution de la concentration en DMS qui en résulte se compensent en partie dans le produit $k_2 \cdot [DMS] \cdot [OH]$.

Ainsi, la chimie 2004 ne modifie que très peu v_{DMS}^{disp} (rapports 0k-B/0k-A entre 0,9 et 1,1) sauf à Dumont d'Urville en été (rapport de 1,3). La chimie 2007 entraîne une diminution de v_{DMS}^{disp} en été à Dome C et une augmentation en été pour la région située entre 60 et 90° Sud, liée à une augmentation du DMS au-dessus des régions océaniques (pas d'effet à Dumont d'Urville). Les variations saisonnières du DMS aux sites d'observation des moyennes et hautes latitudes Sud (Figure 3.14) montrent de relativement faibles variations des résultats entre les simulations 0k-A, 0k-B et 0k-ref. Ces concentrations en DMS simulées restent dans tous les cas globalement cohérentes avec les résultats expérimentaux.

Entre les simulations 0k-A et 0k-B (passage à la chimie 2004), la constante cinétique k_2 augmente sensiblement pour les températures supérieures à -30°C (Figure 3.11). La constante k_1 augmente également à toutes températures (de 6 à 9%). Ceci entraîne une nette diminution du DMS aux sites de moyennes latitudes : Cape Grim et l'Ile d'Amsterdam, en particulier en été (entre -20 et -30%) lorsque les concentrations en OH sont fortes. Cet effet est très atténué à Dumont d'Urville où les températures sont plus froides. Au site de Dome C, l'éloignement des sources de DMS entraîne un effet beaucoup plus prononcé des oxydants, et donc une diminution moyenne de 14% environ des niveaux de DMS. Aux très basses températures, les augmentations de k_1 et k_2 sont d'amplitude comparable, les deux voies d'oxydation du DMS par OH contribuent donc à la baisse des concentrations en DMS.

Entre les simulations 0k-B et 0k-ref (passage à la chimie 2007), l'effet dominant provient de la forte modification de k_2 (Figure 3.11). Sa diminution pour les températures positives entraîne une augmentation des concentrations en DMS à Cape Grim et à l'Ile d'Amsterdam. La forte augmentation de k_2 aux basses températures peut expliquer les effets dominants à Dumont d'Urville (diminution du DMS au printemps et à l'automne) et à Dome C (diminution globale du DMS). En hiver, l'augmentation de la constante de réaction k_4 du DMS avec NO_3 (de 7 à 10%) contribue également à la diminution du DMS. Cette diminution hivernale est maximale à Dome C (entre -10 et -15%) où la nuit polaire prolongée ne permet pas la formation des radicaux OH et préserve les radicaux NO_3 contre la photolyse.

3.5.2.2 Le DMSO

La Figure 3.15 montre que si le changement de version du modèle LMD-ZT a entraîné une diminution des concentrations côtières en DMSO (paragraphe 3.5.1), les changements successifs des schémas chimiques ont généré une forte hausse globale de celles-ci : en moyenne entre 60 et 90°S, le passage à la chimie 2004 entraîne une augmentation de 77 et 157% (respectivement en été et en hiver), et le passage de la chimie 2004 à la chimie 2007 génère une nouvelle augmentation de 5 et 34% des teneurs en DMSO. Cette augmentation globale est bien visible aux stations côtières ou de moyennes

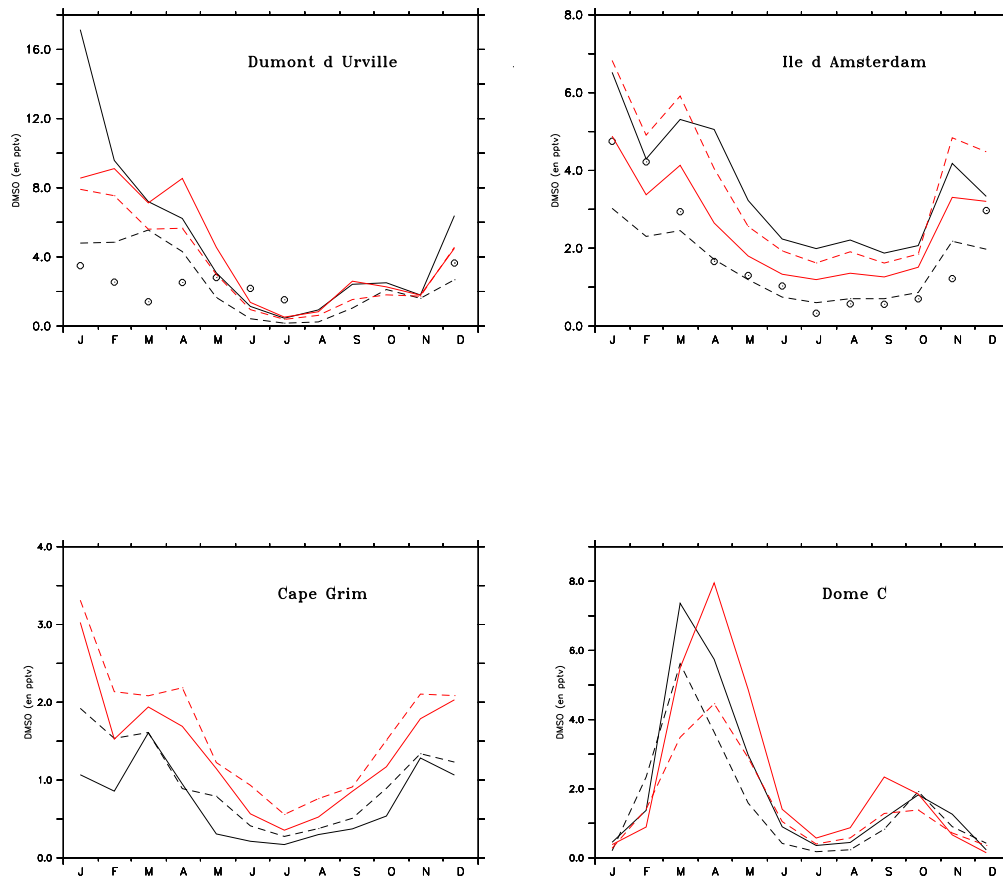


FIG. 3.15: Rapports de mélange en surface de DMSO (en pptv) pour différentes stations, mesurés (cercles : [données de CESOA, <http://cesoa.mediasfrance.org/>] pour Dumont d'Urville et l'Ile d'Amsterdam) et simulés (lignes). En noir, les simulations 0k-orig (ligne continue) et 0k-A (pointillés); en rouge, les simulations 0k-ref (ligne continue) et 0k-B (pointillés).

latitudes mais la tendance observée à Dome C est plus complexe. Si elle demeure globalement cohérente avec les observations, l'amplitude du cycle saisonnier du DMSO aux sites antarctiques réagit plus à ces modifications qu'à l'Ile d'Amsterdam ou Cape Grim, sites moins soumis à l'influence de la nuit polaire sur les concentrations en radicaux OH.

En effet, le DMSO dans le modèle est produit et détruit uniquement par réaction avec OH. Il est le produit de la voie d'addition de l'oxydation du DMS. Sa vitesse de formation s'écrit :

$$v_{(DMSO)}^{prod} = 0,4.k_2.[DMS].[OH] \text{ pour le schéma original et}$$

$$v_{(DMSO)}^{prod} = k_2.[DMS].[OH] \text{ pour les schémas des chimies 2004 et 2007.}$$

Pour les chimies 2004 et 2007, la voie d'addition de l'oxydation du DMS par OH ne produit que

du DMSO, tandis qu'elle produit du DMSO et du SO₂ pour la chimie originale. Par ailleurs, nous avons vu au paragraphe précédent que la constante k_2 a été fortement modifiée lors des changements de schémas chimiques (Figure 3.11).

La vitesse de disparition du DMSO s'écrit :

$$v_{(DMSO)}^{disp} = k_6 \cdot [DMSO] \cdot [OH]$$

La constante cinétique k_6 est pratiquement identique pour les chimies 2004 et 2007. Elle est plus importante que la constante de la chimie originale, en particulier aux basses températures (Tableau 3.4 et Figure 3.12).

Entre les simulations 0k-A et 0k-B (passage à la chimie 2004), les effets dominants sont la production de 100% de DMSO par la réaction (DMS+OH, k_2) et l'augmentation de la destruction du DMSO (k_6) aux basses températures. L'augmentation de la production du DMSO l'emporte aux sites relativement chauds : Dumont d'Urville, l'Ile d'Amsterdam et Cape Grim (Figure 3.15), entraînant une augmentation des concentrations. En revanche, c'est l'augmentation de k_6 à Dome C en été qui domine, générant des concentrations moindres. Le DMSO ne peut être ni produit, ni détruit en hiver à Dome C en raison de la nuit polaire prolongée (absence de radicaux OH). L'augmentation des concentrations entre avril et septembre est donc probablement due au transport depuis les basses latitudes.

Entre les simulations 0k-B et 0k-ref (passage à la chimie 2007), seule la production du DMSO est fortement modifiée (k_2). Elle diminue lorsque la température est supérieure à 0°C environ (Figure 3.11), entraînant une baisse des concentrations à l'Ile d'Amsterdam et Cape Grim. La forte augmentation de la production de DMSO aux basses températures explique l'augmentation des concentrations à Dumont d'Urville (au printemps et à l'automne) et surtout à Dome C. Seuls les mois de novembre à janvier échappent à cette forte augmentation ; ceci peut être expliqué par la baisse des concentrations estivales en DMS (Figure 3.14).

Remarquons que pour des températures inférieures à -40°C environ, la constante cinétique k_2 de la chimie 2007 diminue (Figure 3.11). Ainsi, une baisse des températures sur la plateau antarctique défavorise la production du DMSO, et donc du MSA. Cet effet devra être gardé en mémoire pour l'interprétation des simulations en climat glaciaire (chapitre 4).

3.5.2.3 Le SO₂

Entre 60 et 90° Sud, le passage à la chimie 2004 entraîne une diminution des teneurs en SO₂ de 22 et 3% (respectivement en été et en hiver), tandis que le passage à la chimie 2007 induit une augmentation de 41% en été et de 153% en hiver. La Figure 3.16 montre en effet que la simulation 0k-B produit des rapports de mélange de SO₂ inférieurs à ceux de 0k-A pour l'ensemble des stations. En revanche, les concentrations en SO₂ augmentent entre les simulations 0k-B et 0k-ref. En ce qui

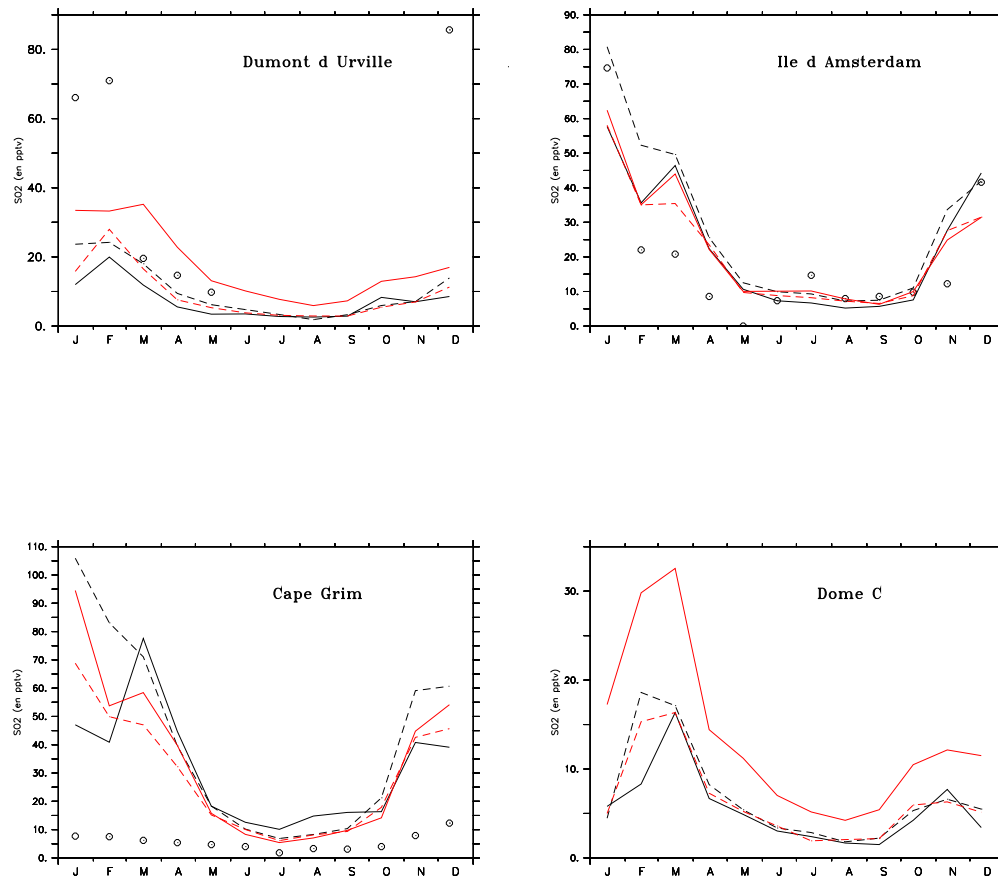


FIG. 3.16: Rapports de mélange en surface de SO₂ (en pptv) pour différentes stations, mesurés (cercles : [données de CESOA, <http://cesoa.mediasfrance.org/>] pour Dumont d'Urville et l'Ile d'Amsterdam, [Ayers et al., 1997] pour Cape Grim) et simulés (lignes). En noir, les simulations 0k-orig (ligne continue) et 0k-A (pointillés) ; en rouge, les simulations 0k-ref (ligne continue) et 0k-B (pointillés).

concerne la station de Cape Grim, les concentrations simulées sont supérieures d'un facteur 10 par rapport aux observations. *Cosme* [2002] avait déjà relevé une sur-estimation du modèle à cette station pour le SO₂ et l'avait attribuée à l'existence d'une source anthropique de SO₂ locale dans le modèle. Or, nos simulations, ici, ne prennent pas en compte les sources anthropiques. Cette sur-estimation peut aussi être la conséquence d'une autre source locale de SO₂ : la maille du modèle contenant Cape Grim s'étend vers le Nord jusqu'à la côte australienne et est affectée par une source de SO₂ due à la combustion de la biomasse. Cependant, ce flux de SO₂ est trop faible pour expliquer cette sur-estimation. Le site côtier de Cape Grim, soumis à des influences à la fois continentales et océaniques, peut être incorrectement représenté par notre modèle dont le maillage est assez lâche aux moyennes latitudes.

Le SO₂ est produit par quatre voies d'oxydation : il est le produit unique de la voie d'abstraction

d'oxydation du DMS par OH, de l'oxydation du DMS par NO₃ et de l'oxydation du H₂S par OH. Il est le produit partagé (avec le MSA) de la voie d'addition d'oxydation du DMS par OH, le DMSO étant un intermédiaire réactionnel. Dans la chimie originale, il est aussi produit directement par cette même voie d'addition. Sa vitesse de formation s'écrit :

$$v_{(SO_2)}^{form} = k_1 \cdot [DMS] \cdot [OH] + 0,6 \cdot k_2 \cdot [DMS] \cdot [OH] + k_4 \cdot [DMS] \cdot [NO_3] + 0,6 \cdot k_6 \cdot [DMSO] \cdot [OH] + k_7 \cdot [H_2S] \cdot [OH]$$

pour la chimie originale et

$$v_{(SO_2)}^{form} = k_1 \cdot [DMS] \cdot [OH] + k_4 \cdot [DMS] \cdot [NO_3] + \beta_{SO_2} \cdot k_6 \cdot [DMSO] \cdot [OH] + k_7 \cdot [H_2S] \cdot [OH]$$

pour les chimies 2004 et chimie 2007.

Il s'oxyde en voie gazeuse pour donner du H₂SO₄, avec une vitesse de disparition telle que :

$$v_{(SO_2)}^{disp} = k_5 \cdot [SO_2] \cdot [OH]$$

SO₂ est également oxydé par l'ozone et H₂O₂ en phase aqueuse.

Les processus en jeu ici sont particulièrement complexes. Cependant, on peut souligner les changements majeurs suivants :

Entre les simulations 0k-A et 0k-B (passage à la chimie 2004), (1) la production directe de SO₂ par la voie d'addition d'oxydation du DMS (k_2) est supprimée ; (2) la production du SO₂ par oxydation du DMSO (k_6) varie peu à haute température mais est fortement augmentée à basse température (Figure 3.12). L'effet dominant de k_2 peut expliquer la diminution des concentrations estivales de SO₂ aux sites sub-antarctiques (Figure 3.16), alors qu'une compensation de cet effet par l'augmentation de k_6 aux basses températures est cohérente avec la stabilité des concentrations en SO₂ à Dumont d'Urville et Dome C. Contrairement au DMSO, SO₂ est produit et détruit par de multiples processus qui n'impliquent pas tous OH (production par oxydation du DMS par NO₃ et destruction en phase aqueuse). Cette variété de processus en jeu explique probablement le fait que les concentrations en SO₂ varient globalement moins que celles du DMSO.

Entre les simulations 0k-B et 0k-ref (passage à la chimie 2007), (1) la production indirecte du SO₂ par la voie d'addition (k_2) diminue pour les hautes températures (supérieures à -6°C) et augmente fortement à basse température ; (2) la destruction du SO₂ en phase aqueuse s'arrête à -20°C (congélation des gouttelettes nuageuses) au lieu de -30°C. Les concentrations obtenues sont cohérentes avec ces modifications (Figure 3.16). Pour les sites sub-antarctiques, les concentrations en SO₂ varient peu voir augmentent entre 0k-B et 0k-ref, malgré la diminution de k_2 pour les hautes températures. La réduction de k_2 apparaît donc insuffisante pour compenser l'augmentation des concentrations de DMS à Cape Grim et à l'Ile d'Amsterdam. Dans les régions froides (Dumont d'Urville et plus encore Dome C), les concentrations en SO₂ augmentent en réponse à une production accrue et une destruction diminuée.

Notons pour terminer que la complexité des processus en jeu rend ce type de raisonnements incer-

tain : les concentrations en SO_2 sont aussi sensibles à celles de ses précurseurs (le DMS, le DMSO et le H_2S) et les phénomènes liés au transport ne sont pas pris en considération dans ce raisonnement.

3.5.2.4 Le nss SO_4

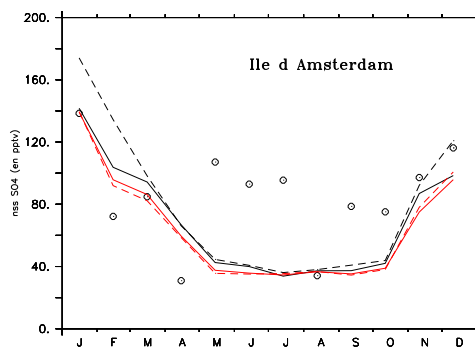
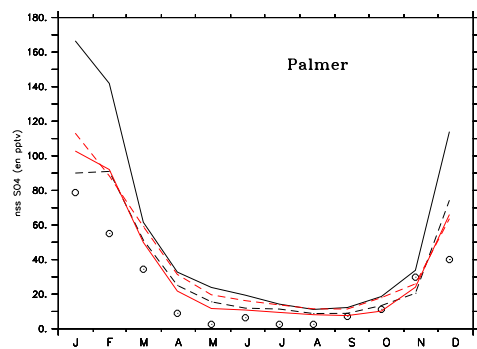
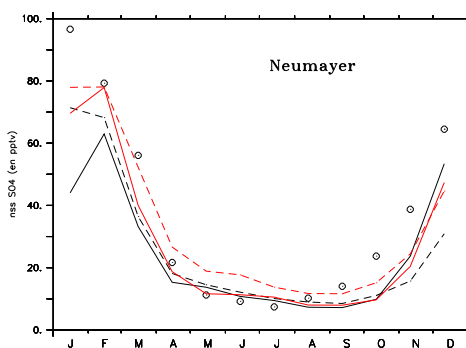
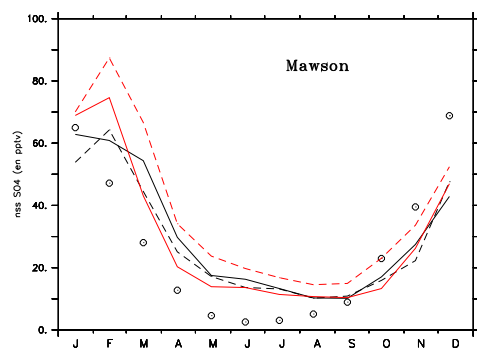
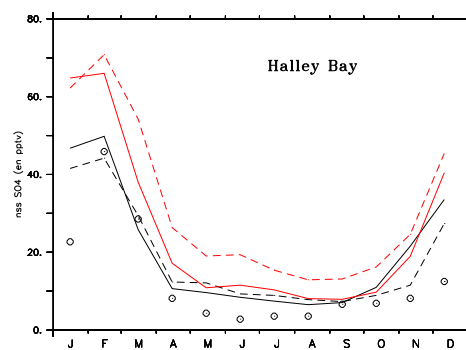
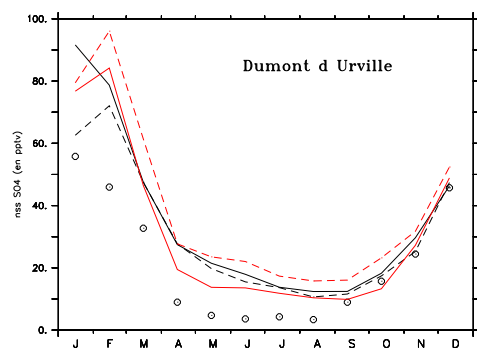
La Figure 3.17 montre que la simulation 0k-B conduit à des concentrations en nss SO_4 globalement plus importantes que 0k-A. En moyenne au sud de 60° Sud, le passage à la chimie 2004 entraîne une augmentation des concentrations en nss SO_4 inférieure à 1% en été et de 29% en hiver. Le passage de la chimie 2004 à la chimie 2007 entraîne une diminution du nss SO_4 de 2% en été et de 24% en hiver. Cette diminution ne compense que partiellement l'augmentation liée au passage à la chimie 2004. Ces changements restent toutefois relativement faibles et ne remettent pas en cause la cohérence avec les observations (niveaux de concentration et amplitudes des cycles saisonniers) ; on peut cependant noter une tendance du modèle à sur-estimer les niveaux de nss SO_4 , en particulier au coeur de l'hiver. Notons que tous les sites pour lesquels nous disposons de données d'observation détaillées sont situés sur la côte antarctique.

La vitesse de formation du nss SO_4 en phase gazeuse s'écrit de la même façon que la vitesse de disparition du SO_2 :

$$v_{(nss\text{SO}_4)}^{\text{form}} = k_5 \cdot [\text{SO}_2] \cdot [\text{OH}]$$

Cette vitesse de formation ne prend pas en compte la formation du nss SO_4 par voie aqueuse, dominante, mais qui est restée inchangée entre la chimie originale et les chimies 2004 et 2007.

Entre les simulations 0k-A et 0k-B (passage à la chimie 2004), les constantes cinétiques liées à la formation du nss SO_4 n'ont pas été modifiées. La diminution, assez faible, de sa vitesse de production (Tableau 3.4 pour la phase gaz) est donc uniquement liée à la diminution (faible en Antarctique) des niveaux de SO_2 . En revanche, deux processus liés aux puits de nss SO_4 et MSA atmosphériques ont été modifiés : leurs vitesses de dépôt sec ont été réduites d'un facteur 5 et le lessivage (dépôt humide) a été supprimé pour des températures inférieures à -20°C . Cette diminution des puits de nss SO_4 a probablement un effet beaucoup plus fort que la diminution du SO_2 , et explique l'augmentation sensible des niveaux de nss SO_4 .



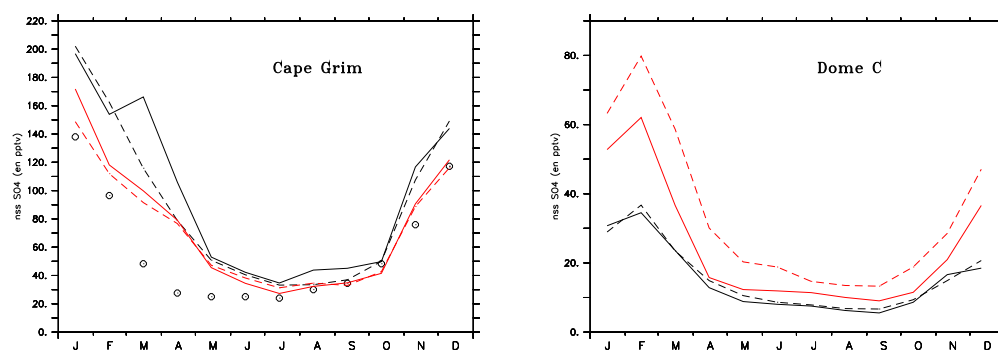


FIG. 3.17: Rapports de mélange en surface de nss SO₄ (en pptv) pour différentes stations, mesurés (cercles : [données de CESOA, <http://cesoa.mediasfrance.org/>] pour Dumont d'Urville et l'Ile d'Amsterdam, [Minikin et al., 1998] pour Halley et Neumayer, [Savoie et al., 1993] pour Mawson et Palmer and [Ayers et Gillett, 2000] pour Cape Grim) et simulés (lignes). En noir, les simulations Ok-orig (ligne continue) et Ok-A (pointillés); en rouge, les simulations Ok-ref (ligne continue) et Ok-B (pointillés).

Entre les simulations 0k-B et 0k-ref (passage à la chimie 2007), plusieurs constantes cinétiques liées à la formation du nss SO_4 ont été mises à jour. La constante k_5 de la réaction ($\text{SO}_2 + \text{OH}$) en phase gaz a été réduite d'environ 10% (Tableau 3.4). Par ailleurs, le modèle calcule les concentrations de H_2O_2 à partir de sa production par HO_2 (k_8) et de sa destruction par photolyse et réaction avec OH (k_9). Or les constantes k_8 et k_9 ont été mises à jour : la constante k_8 de la réaction ($\text{HO}_2 + \text{HO}_2$) est plus faible de 10 à 20% et la constante k_9 est un peu plus élevée (entre +10 et +30%), diminuant la concentration atmosphérique en H_2O_2 . Cependant, les concentrations en OH et H_2O_2 étant fortement réduites en hiver, ces modifications peuvent difficilement expliquer l'uniformité saisonnière de la baisse des niveaux de nss SO_4 , en particulier à Dome C. Cette baisse ne provient pas non plus du changement des concentrations en SO_2 puisque celles-ci augmentent en Antarctique entre 0k-B et 0k-ref (pour toutes saisons). La dernière modification apportée lors du passage à la chimie 2007 est la suppression de la chimie aqueuse pour des températures dans le nuage inférieures à -20°C (au lieu de -30°C pour les chimies originale et 2004). Cette modification joue probablement un rôle important sur la baisse des niveaux de nss SO_4 , en particulier en hiver, alors qu'elle ne change rien pour les niveaux de nss SO_4 aux sites des moyennes latitudes (Cape Grim et l'Ile d'Amsterdam).

On peut noter que, si le modèle, quelque soit la simulation, sur-estime les niveaux de nss SO_4 à Cape Grim, cette sur-estimation est beaucoup moins importante que celle concernant les niveaux de SO_2 . La différence marquée entre les concentrations de SO_2 simulés et mesurés par *Ayers et al.* [1997] est peut être amplifiée par un biais expérimental. Des mesures complémentaires à Cape Grim, accompagnées d'études de cas (suivi de rétro-trajectoires et mesures simultanées de DMS, SO_2 et nss SO_4) pourraient permettre de mieux comprendre cette anomalie.

3.5.2.5 Le MSA

Entre 60 et 90° Sud, le passage à la chimie 2004 entraîne une augmentation moyenne des concentrations en MSA de 171 et 25% (été, hiver) et le passage à la chimie 2007 entraîne une augmentation de 6% en été et une diminution de 20% en hiver. Le MSA n'est produit que par l'oxydation du DMSO par les radicaux OH , qui aboutit également à la formation de SO_2 . La vitesse de formation du MSA s'écrit :

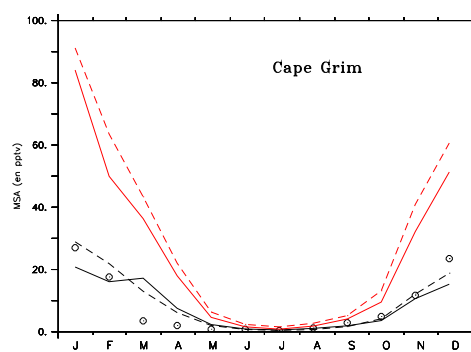
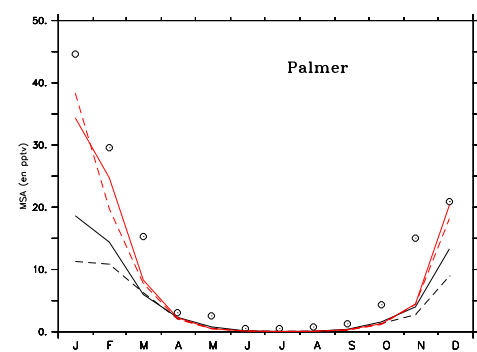
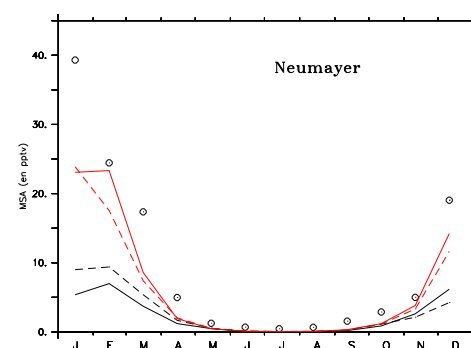
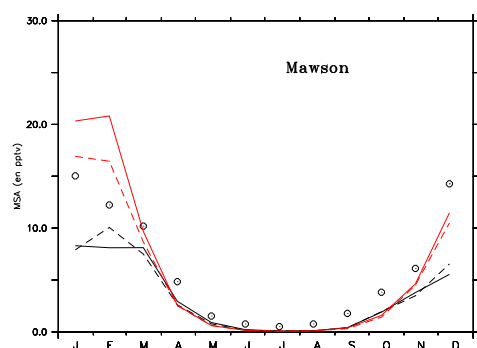
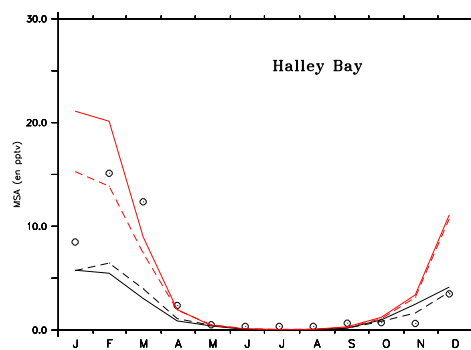
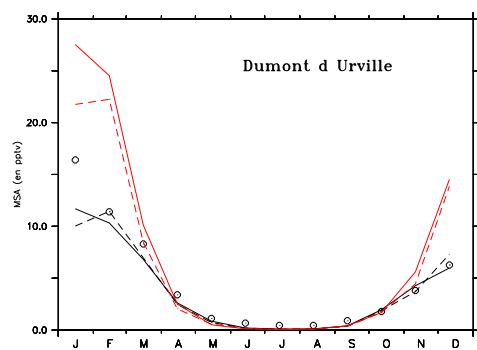
$$\begin{aligned} v_{\text{MSA}}^{\text{form}} &= 0,4.k_6.[\text{DMSO}].[OH] \text{ pour la chimie originale et} \\ v_{\text{MSA}}^{\text{form}} &= \beta_{\text{MSA}}.k_6.[\text{DMSO}].[OH] \text{ pour la chimie 2004 et la chimie 2007.} \end{aligned}$$

Entre les simulations 0k-A et 0k-B (passage à la chimie 2004), au lieu de produire 40% de MSA à toute température, la réaction ($\text{DMSO} + \text{OH}$) ne produit du MSA qu'au-dessus de -34°C et la constante de vitesse $\beta_{\text{MSA}}.k_6$ n'est supérieure à celle de la chimie originale ($0,4.k_6$) qu'à partir de -20°C (Figure 3.12). Si ce changement est cohérent avec l'augmentation des niveaux de MSA simulés sur la côte antarctique et aux moyennes latitudes (Figure 3.18), il ne peut expliquer la forte augmentation estivale du MSA à Dome C, où la diminution de $\beta_{\text{MSA}}.k_6$ associée à la baisse des concentrations en DMSO

conduit à une forte réduction de v_{MSA}^{form} (Tableau 3.4). Comme pour le nss SO_4 , les processus de perte du MSA atmosphérique ont été fortement réduits lors du passage à la chimie 2004 : le dépôt sec est réduit d'un facteur 5 et le lessivage est supprimé dès $-20^{\circ}C$ au lieu de $-30^{\circ}C$. Ces processus contribuent donc significativement à l'augmentation des niveaux de MSA, en particulier en été à Dome C.

Entre les simulations 0k-B et 0k-ref (passage à la chimie 2007), les mécanismes de dépôt du MSA n'ont pas été modifiés et la mise à jour de la constante k_6 ne modifie pas significativement ses valeurs (Tableau 3.4 et Figure 3.12). L'augmentation des teneurs en MSA aux sites côtiers et la diminution de ces teneurs à Cape Grim et à l'Ile d'Amsterdam sont donc essentiellement une réponse à l'augmentation et la diminution des concentrations en DMSO, respectivement pour les deux régions (Figure 3.15).

Finalement, il faut noter pour la suite de ce chapitre (paragraphe 3.7) que toutes les simulations conduisent à des concentrations en MSA quasi nulles (inférieures à 0,5 pptv) pour les mois de juin à août pour l'ensemble des stations antarctiques. Pour les sites de moyennes latitudes, la présence de radicaux OH même pendant l'hiver permet d'oxyder le DMSO et de produire de 1 à 2 pptv à Cape Grim et entre 3 et 5 pptv à l'Ile d'Amsterdam.



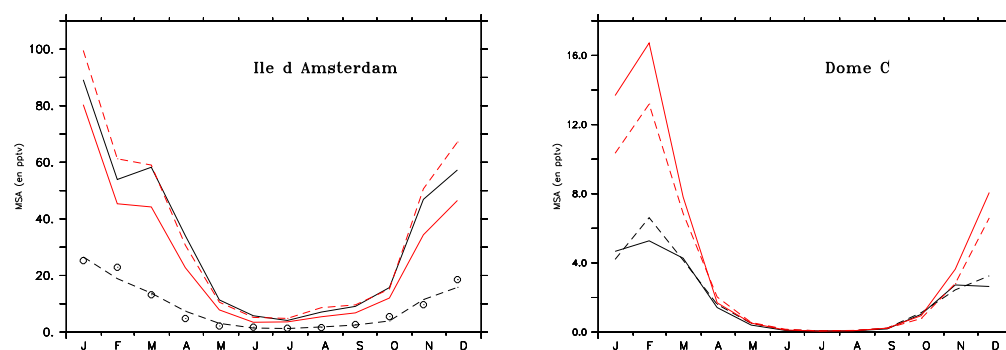


FIG. 3.18: Rapports de mélange en surface de MSA (en pptv) pour différentes stations, mesurés (cercles : [données de CESOA, <http://cesoa.mediasfrance.org/>] pour Dumont d'Urville et l'Ile d'Amsterdam, [Minikin et al., 1998] pour Halley et Neumayer, [Savoie et al., 1993] pour Mawson et Palmer and [Ayers et Gillett, 2000] pour Cape Grim) et simulés (lignes). En noir, les simulations Ok-orig (ligne continue) et Ok-A (pointillés); en rouge, les simulations Ok-ref (ligne continue) et Ok-B (pointillés).

3.5.2.6 Bilan

Si les mises à jour du modèle LMD-ZT et du schéma d'oxydation du DMS conduisent à des variations significatives des résultats, elles ne remettent pas en cause la cohérence globale des résultats avec les observations explicitée par *Cosme* [2002]. Pourtant, des modifications profondes ont été apportées et il faut souligner que des incertitudes majeures subsistent sur les processus chimiques, notamment : (1) les produits de la réaction (MSIA+OH) ; (2) les variations des vitesses de réaction et des coefficients de branchement avec la température ; (3) le rôle des processus hétérogènes et multiphasiques.

La comparaison des concentrations simulées avec les observations disponibles ne permet pas de trancher en faveur d'un schéma chimique plutôt qu'un autre. Le caractère incomplet des séries de données mesurées en est en partie responsable ; des séries de mesures, en continu sur l'année, de MSA et de nss SO₄ à différents sites des moyennes latitudes Sud ainsi que de DMS, DMSO, SO₂, MSA et nss SO₄ sur le plateau antarctique, permettraient une validation beaucoup plus précise du modèle.

L'espèce la plus sensible aux modifications apportées au schéma chimique est le DMSO. Pourtant, le schéma chimique simplifié utilisé dans cette étude ne prend pas en compte plusieurs réactions impliquant cette espèce :

- La destruction du DMSO par OH en phase hétérogène : d'après les résultats de la campagne de terrain SCATE (Sulfur Chemistry in the Antarctic Troposphere Experiment), le DMSO serait efficacement capté par des particules et une réaction hétérogène en phase condensée serait un puits efficace du DMSO gazeux [*Davis et al.*, 1998; *Sciare et al.*, 2000; *Legrand et al.*, 2001], conduisant à la formation de MSA. La simulation 0k-orig (version 3.3 du modèle d'atmosphère et chimie originale) sur-estime nettement les niveaux de DMSO à l'Ile d'Amsterdam et à Dumont d'Urville. *Cosme* [2002] a suggéré un rôle important de cette réaction hétérogène et a testé plusieurs formulations suggérant un impact potentiellement fort de ce processus. Les résultats des simulations 0k-A, 0k-B et 0k-ref ne montrent pas une sur-estimation aussi nette par rapport aux observations et ne permettent donc pas de conclure clairement sur le rôle important de ce puits de DMSO. Une réelle prise en compte de cette réaction nécessiterait des champs d'aérosols validés aux moyennes et hautes latitudes Sud. Ceci pourra être rendu possible à l'avenir avec l'utilisation du modèle de chimie INCA.
- La production du DMSO par oxydation du DMS par l'oxyde de brome BrO a également un rôle potentiel important [*Toumi*, 1994; *Barnes et al.*, 2006]. Des études cinétiques ont permis de déterminer une vitesse de réaction de $1,5 \cdot 10^{-14} \cdot \exp(845/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, validée pour des températures comprises entre 233 et 320 K [*Bedjanian et al.*, 1996; *Ingham et al.*, 1999; *Nakano et al.*, 2001]. Cependant, les niveaux de BrO mesurés dans la troposphère sont encore mal connus [*von Glasow et Crutzen*, 2004] car sous la limite de détection des techniques de mesures de BrO. En modélisation, des tests ont été effectués [*Toumi*, 1994; *Boucher et al.*,

2003; von Glasow et Crutzen, 2004] avec des concentrations en BrO approximatives et montrent un effet important de cette réaction sur le DMS de la couche limite marine. Boucher et al. [2003] ont prescrit une concentration diurne homogène de 1 pptv pour les premiers 1300 m de la troposphère et une concentration nulle, ailleurs et la nuit, conduisant à une réduction de plus de 50% des niveaux de DMS au-dessus de l'Antarctique. Pour aller plus loin dans la compréhension de cette réaction, une modélisation complexe de la chimie du BrO dans la troposphère serait nécessaire.

- Les réactions d'oxydation du DMS par l'ozone en phase gazeuse (produisant du SO₂) et en phase aqueuse (produisant du DMSO) peuvent potentiellement modifier les voies d'oxydation du DMS conduisant au DMSO et au MSA d'une part, et au SO₂ et au nss SO₄ d'autre part. Ces réactions d'oxydation du DMS par l'ozone font l'objet d'un test présenté au paragraphe 3.6. Cependant, les constantes cinétiques de ces deux réactions sont encore trop mal connues et incertaines pour pouvoir les inclure dans le schéma chimique de référence.

3.6 Analyse de l'apport de l'oxydation du DMS par l'ozone dans le schéma chimique

La simulation 0k-C prend en compte l'oxydation du DMS atmosphérique par l'ozone, en phases aqueuse et gazeuse. D'après une étude récente [Gershenson et al., 2001], la vitesse de la réaction en phase aqueuse serait fonction de la température. Une constante de vitesse du second ordre a été estimée à $5,3 \cdot 10^{12} \cdot e^{(-2600/T)} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour la constante cinétique de la réaction d'oxydation en phase gazeuse, une valeur limite supérieure a été utilisée ($8,3 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), issue des travaux de Martinez et Herron [1978].

L'oxydation du DMS par l'ozone produit du SO₂ en phase gazeuse, et du DMSO en phase aqueuse. Alors que l'oxydation par les radicaux OH prédomine largement pendant le jour et que l'oxydation par les radicaux NO₃ n'a lieu que pendant la nuit, les réactions d'oxydation par l'ozone sont peu sensibles aux cycles diurnes en raison de la durée de vie relativement longue de l'ozone troposphérique. Les concentrations hivernales et automnales d'ozone légèrement plus importantes favorisent quelque peu les réactions du DMS avec l'ozone pendant ces saisons. En revanche, pour des températures inférieures à -20°C dans les nuages, la chimie aqueuse n'a pas lieu, limitant ainsi l'oxydation du DMS en phase aqueuse sur le plateau antarctique et pendant les saisons froides aux plus basses latitudes.

3.6.1 Le DMS atmosphérique

Malgré une constante cinétique faible en phase gazeuse (Tableau 3.5), l'ajout des réactions d'oxydation du DMS par l'ozone entraîne une diminution moyenne des concentrations atmosphériques en DMS de 20% entre 60 et 90° Sud. La réduction des concentrations en DMS est plus importante quand on se rapproche des hautes latitudes et accentuée en hiver. Au-dessus du plateau antarctique, la simu-

Voies d'oxydation du DMS	Dumont d'Urville		Dome C		Région océanique	
	En été	En hiver	En été	En hiver	En été	En hiver
(DMS+OH) addition	65	5,5	84	1,7	56	1,5
(DMS+OH) abstraction	25	<1	12	<1	28	<1
(DMS+NO ₃)	<1	69	0	31	<1	16
(DMS+O ₃)gaz	3	8	3	67	5	4
(DMS+O ₃)aqu	6	17	0	0	10	78

TAB. 3.5: Participation (en %) des différentes voies d'oxydation du DMS en été et en hiver pour les stations de Dumont d'Urville, Dome C et un site océanique (240° Est, 66° Sud) correspondant au pic d'augmentation de DMSO entre 0k-C et 0k-ref

lation 0k-C calcule des teneurs en DMS réduites de 25-40% en été et de 50% en hiver. Sur le pourtour des côtes antarctiques, cette diminution s'atténue pour devenir inférieure à 10% au nord de 60° Sud en été et de 55° Sud en hiver (Figures 3.19 et 3.20).

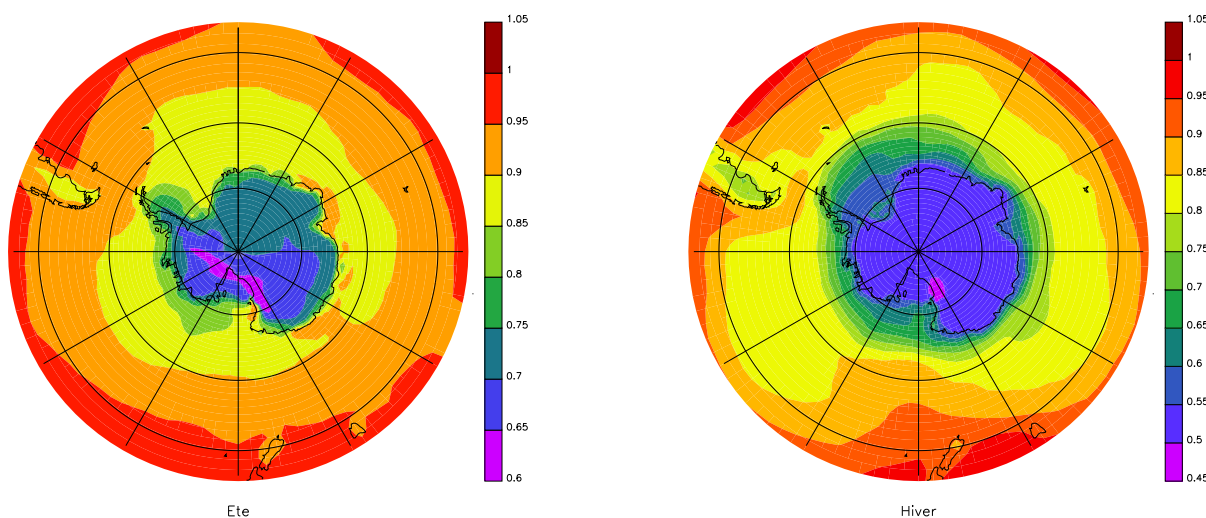


FIG. 3.19: Rapports des concentrations en DMS à la surface entre les simulations 0k-C et 0k-ref, en été (à gauche) et en hiver (à droite).

Les résultats de la simulation 0k-C montrent que l'effet de l'oxydation du DMS par l'ozone est maximum à l'intérieur du continent antarctique, en particulier en hiver. L'analyse des résultats obtenus pour le SO₂ (produit en phase gazeuse) et pour le DMSO (produit en phase aqueuse) peut nous permettre de distinguer les effets des deux voies réactionelles de l'attaque du DMS par l'ozone.

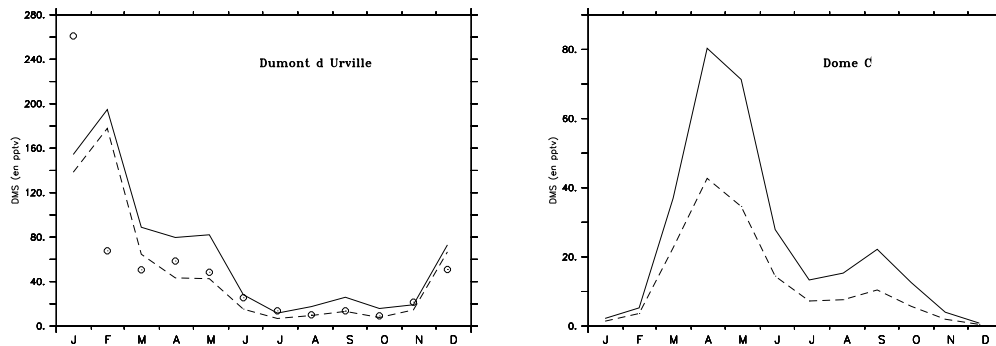


FIG. 3.20: Rapports de mélange à la surface en DMS (en pptv) observés (cercles) et simulés. Les simulations 0k-ref et 0k-C sont représentées respectivement par une ligne continue et une ligne en pointillés.

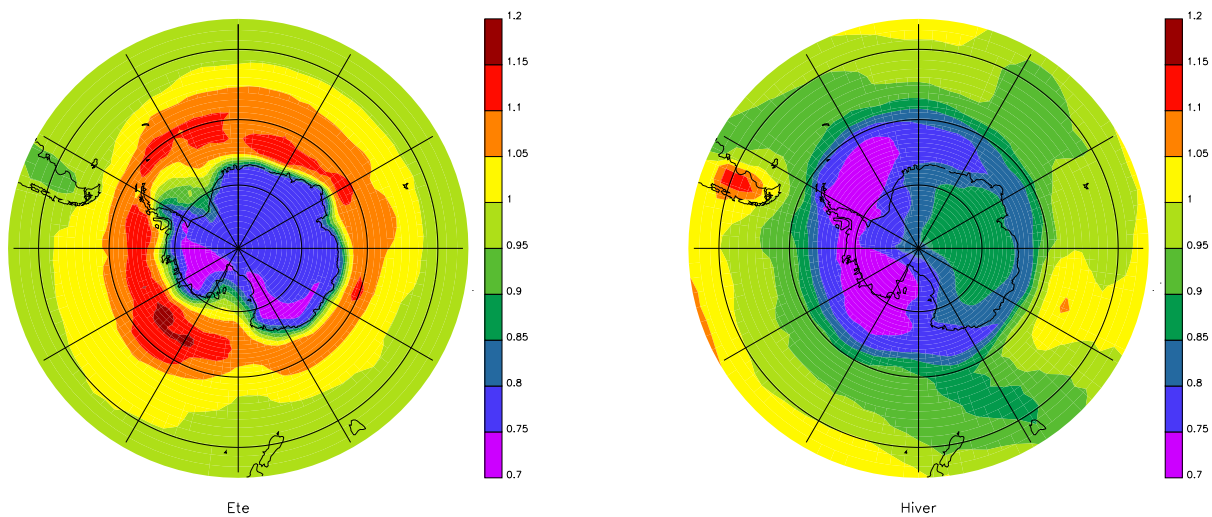


FIG. 3.21: Rapports des concentrations à la surface en SO_2 entre les simulations 0k-C et 0k-ref, en été (à gauche) et en hiver (à droite).

3.6.1.1 La phase gazeuse

La Figure 3.21 montre une diminution globale des teneurs en SO_2 entre la simulation 0k-ref et 0k-C. En été, la simulation 0k-C conduit à des concentrations moindres sur le continent antarctique (-20 à -30%) et une légère diminution au nord de 55° Sud. (-5% environ). En revanche, sur le pourtour de l'Antarctique, elle induit une augmentation (jusque 20%) des concentrations en SO_2 . En hiver, cette réduction est moins importante : on a 10-15% de SO_2 en moins sur le plateau antarctique, entre 20 et 30% en moins jusque vers 60° Sud. Plus au nord, les teneurs en SO_2 varient peu ($\sim 5\%$). Les

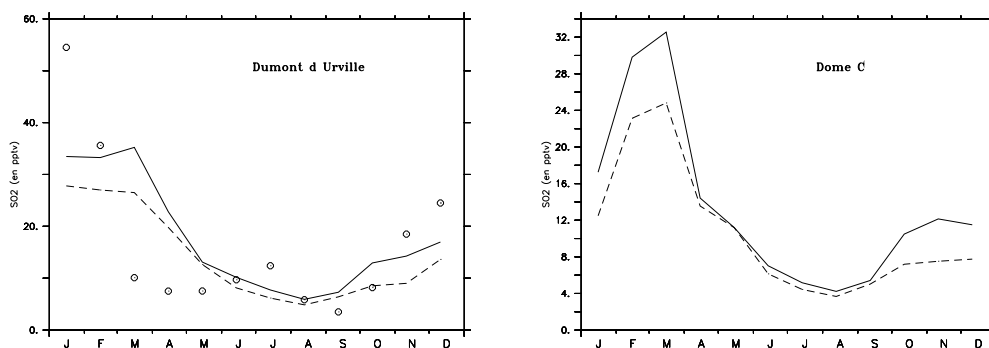


FIG. 3.22: Rapports de mélange en SO_2 (en pptv) observés (cercles) et simulés. Les simulations 0k-ref et 0k-C sont représentées respectivement par une ligne continue et une ligne en pointillé.

caractéristiques des hautes latitudes semblent être à l'origine de ces moindres concentrations en SO_2 puisque plus au nord, les variations sont faibles. La Figure 3.22 présente les rapports de mélange en SO_2 simulés par 0k-ref et 0k-C à Dumont d'Urville et Dome C. La simulation 0k-C calcule bien des teneurs en SO_2 plus faibles que la simulation 0k-ref, notamment en été, pour Dumont d'Urville et Dome C.

A Dumont d'Urville, la part de l'oxydation du DMS par l'ozone en phase gazeuse est de 3 et 8% respectivement en été et en hiver (Tableau 3.5). A Dome C, elle est de 3 et 67% (été, hiver). Sa participation en été est assez faible, les voies d'oxydation du DMS par OH dominant (65% à Dumont d'Urville et 84% à Dome C pour la voie d'addition ; 25% à Dumont d'urville et 12% à Dome C pour la voie d'abstraction). En hiver, l'oxydation du DMS par l'ozone dans l'atmosphère est majoritaire à Dome C où elle représente 67% de l'oxydation du DMS et importante à Dumont d'urville (22%) où l'oxydation par les radicaux NO_3 domine cependant (69%). Néanmoins, les concentrations en SO_2 diminuent à Dumont d'Urville comme à Dome C en toutes saisons ; l'oxydation du DMS par l'ozone en voie gazeuse semble donc être peu efficace. De plus, la part de cette réaction reste faible (5%) dans la zone océanique où SO_2 augmente en été (Tableau 3.5). Le SO_2 peut également être produit par la réaction en phase aqueuse ($\text{DMS} + \text{O}_3 \rightarrow \text{DMSO}$), suivie de ($\text{DMSO} + \text{OH} \rightarrow \text{SO}_2$). Ce mécanisme réactionnel est beaucoup plus efficace en été qu'en hiver car la chimie aqueuse ($\text{DMS} + \text{O}_3$) nécessite une température supérieure à -20°C et l'oxydation du DMSO nécessite la présence de OH et donc de lumière. Les concentrations en SO_2 sont donc augmentées uniquement en été et dans les régions relativement chaudes (au-dessus de l'océan). En dehors de cet effet, la baisse générale des concentrations en SO_2 qui s'amplifie lorsqu'on va des basses aux hautes latitudes peut être une réponse à la baisse des niveaux de DMS.

3.6.1.2 La phase aqueuse

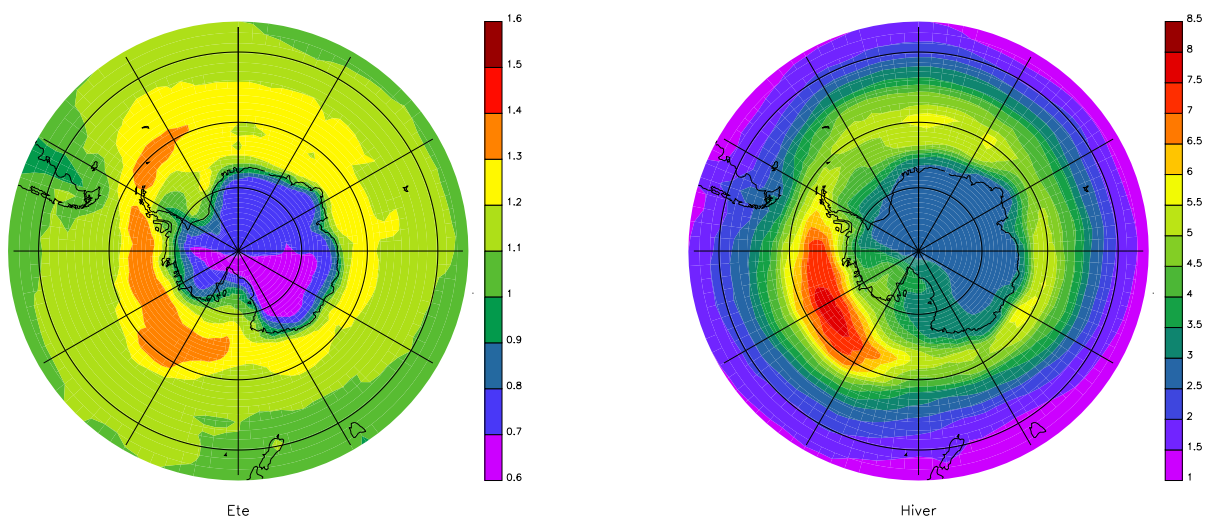


FIG. 3.23: Rapports des concentrations de DMSO en surface entre les simulations 0k-C et 0k-ref, en été (à gauche) et en hiver (à droite).

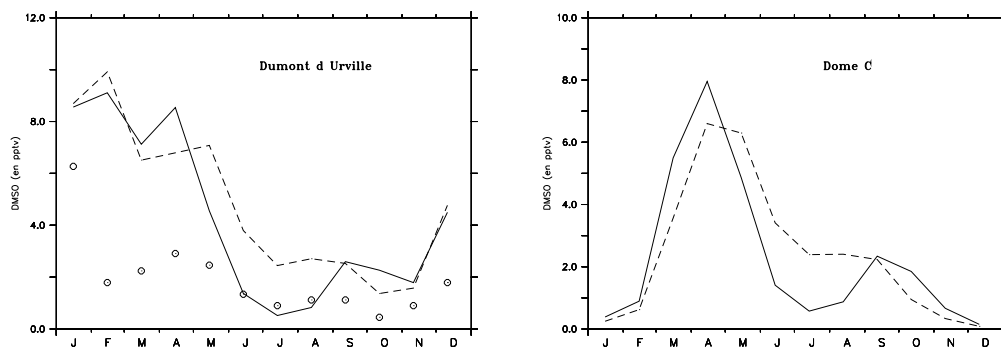


FIG. 3.24: Rapports de mélange du DMSO (en pptv) observés (cercles) et simulés. Les simulations 0k-ref et 0k-C sont représentées respectivement par une ligne continue et une ligne en pointillés.

L'oxydation du DMS par l'ozone par voie aqueuse entraîne une augmentation moyenne des concentrations en DMSO. La Figure 3.23 montre qu'en été, les teneurs en DMSO sont réduites au-dessus du continent mais plus importantes au-dessus des régions océaniques. En hiver, les concentrations de DMSO sont beaucoup plus élevées pour 0k-C que pour 0k-ref, notamment au-dessus de l'Océan Austral. Au nord de 65° Sud, les faibles différences entre les résultats des simulations 0k-ref et 0k-C

suggèrent que le rôle de l'oxydation du DMS par l'ozone n'est important qu'aux hautes latitudes.

Cette réaction en voie aqueuse ne peut avoir lieu que pour des températures supérieures à -20°C . Elle ne participe donc pas à l'oxydation du DMS au centre du continent antarctique, quelle que soit la saison (Tableau 3.5). Aussi, les fortes teneurs hivernales de DMSO que l'on retrouve au-dessus de l'Antarctique ne peuvent être liées qu'à un transport du DMSO produit aux latitudes plus tempérées ; on n'observe d'augmentation nette du DMSO au centre de l'Antarctique qu'en hiver (Figure 3.24) lorsqu'il peut s'accumuler sans être détruit par OH. A Dumont d'Urville, l'oxydation du DMS par l'ozone en voie aqueuse participe pour 6 et 17% de l'oxydation totale du DMS, respectivement en été et en hiver. Cette réaction est favorisée quand les concentrations en radicaux OH sont faibles (à hautes latitudes et en hiver) car elle devient alors la principale source de DMSO pour la simulation 0k-C, ainsi que par une nébulosité importante (au-dessus de l'océan) dans la mesure où la température des nuages reste supérieure à -20°C .

3.6.2 Conséquences sur les concentrations en aérosols soufrés

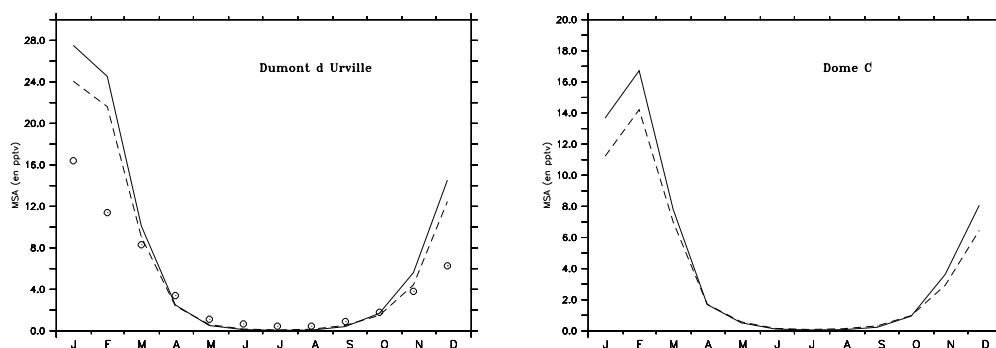


FIG. 3.25: Rapports de mélange de MSA (en pptv) observés (cercles) et simulés. Les simulations 0k-ref et 0k-C sont représentées respectivement par une ligne continue et une ligne en pointillé.

En moyenne sur l'année et entre 60 et 90° Sud, l'ajout de l'oxydation du DMS par l'ozone ne modifie quasiment pas les teneurs atmosphériques en MSA et entraîne une diminution de 5% du nss SO_4 . La Figure 3.25 montre que les concentrations en MSA sont légèrement plus faibles à Dumont d'Urville et à Dome C, surtout en été. Le même résultat peut être noté pour les concentrations atmosphériques en surface de nss SO_4 (Figure 3.26).

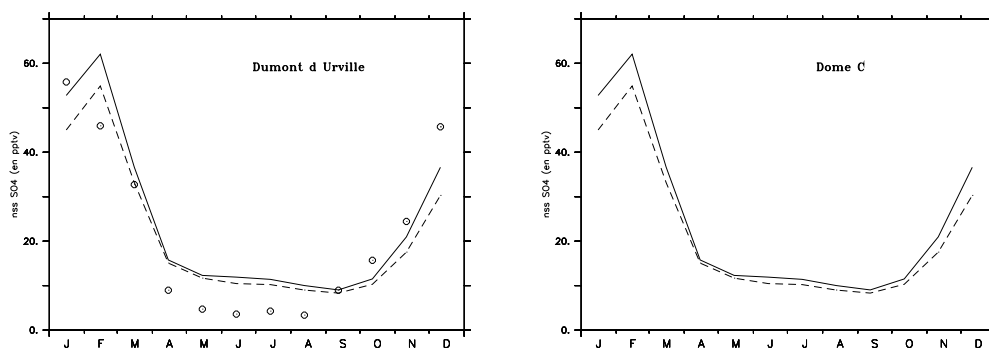


FIG. 3.26: Rapports de mélange de nss SO₄ (en pptv) observés (cercles) et simulés. Les simulations 0k-ref et 0k-C sont représentées respectivement par une ligne continue et une ligne en pointillé.

3.6.3 Bilan

L'ajout de l'oxydation du DMS par l'ozone entraîne une diminution de concentrations de surface en DMS significative (-20% au sud de 60° Sud) et maximale au-dessus du plateau antarctique.

L'oxydation du DMS par l'ozone en phase gazeuse est relativement peu efficace devant l'oxydation du DMS par les radicaux OH en été et par l'ozone en phase aqueuse (aux basses et moyennes latitudes) et les radicaux NO₃ en hiver.

L'effet principal des réactions avec l'ozone sur les produits d'oxydation du DMS est une production de DMSO (par voie aqueuse) au-dessus de l'Océan Austral. La chimie en phase aqueuse étant limitée par la température des nuages, l'oxydation du DMS par l'ozone en phase aqueuse n'a pas lieu au centre du continent. Cependant, en hiver, on note une accumulation de DMSO au-dessus du plateau antarctique due à un transport depuis les plus basses latitudes et à l'absence de puits de DMSO (radicaux OH).

L'ajout des réactions d'oxydation du DMS avec l'ozone ne remet pas en question la cohérence des résultats de simulation avec les observations. Il induit cependant une nette sur-estimation des concentrations en DMSO en hiver à Dumont d'Urville. On notera que malgré une production plus importante de DMSO, le modèle simule toujours des concentrations nulles de MSA en hiver, en raison de l'absence de radicaux OH pour oxyder le DMSO présent.

3.7 Le rapport R [MSA]/[nss SO₄]

3.7.1 Introduction

Afin d'estimer la contribution océanique (*via* le DMS) à la production d'aérosols de sulfate dans l'atmosphère, une méthode largement utilisée est de comparer le rapport [MSA]/[nss SO₄] (R) avec un rapport R "idéal", pour lequel les concentrations en MSA et nss SO₄ ne seraient issues que de l'oxydation du DMS d'origine océanique [Saltzman *et al.*, 1986; Savoie et Prospero, 1989; Berresheim *et al.*, 1991; Li et Barrie, 1993]. Cette méthode est basée principalement sur le fait que le MSA a comme unique précurseur le DMS [Saltzman, 1995] et a été souvent utilisée pour estimer l'importance de la contribution biogénique marine pour la production d'aérosols soufrés [Savoie *et al.*, 2002, par exemple]. Pour que le rapport R puisse être utilisé en tant que marqueur à l'échelle globale, il est nécessaire qu'il ne soit pas fortement influencé par d'autres paramètres comme l'intensité lumineuse, la température, les concentrations en oxydants, ou qu'une dépendance de ce type soit parfaitement connue [Bates *et al.*, 1992a]. Une autre utilisation du rapport [MSA]/[nss SO₄] a été mise en oeuvre pour l'interprétation des données issues des carottes de glace antarctiques. Legrand *et al.* [1992] ont proposé d'utiliser le rapport R pour déterminer la latitude des émissions de DMS qui influencent les concentrations en nss SO₄ et MSA en un site antarctique.

Pour des régions marines peu polluées, tel l'Océan Austral, les rapports R observés présentent deux principales tendances :

- En été, R augmente vers les hautes latitudes.

Les travaux de Hynes *et al.* [1986] et Yin *et al.* [1990] ont montré que la production de MSA augmente quand la température baisse. Cependant, les observations des variations saisonnières de R aux moyennes latitudes [Ayers *et al.*, 1991; Ayers et Gillett, 2000] et sur la côte antarctique [Savoie *et al.*, 1992; Legrand et Pasteur, 1998] suggèrent un effet inverse de la température avec des valeurs plus importantes en été qu'en hiver. En utilisant un modèle de chimie 0-D représentant la couche limite marine, Kerminen *et al.* [1998] ont proposé des explications à la variation méridienne de R : (1) l'oxydation du DMS aux hautes latitudes favorise la production du DMSO qui conduit au MSA, et donc entraîne une production accrue de MSA ; (2) des concentrations plus faibles de H₂O₂ aux hautes latitudes Sud diminuent l'efficacité de la conversion du SO₂ en nss SO₄ dans les nuages. Cependant, nous avons vu (paragraphe 3.5.2) que les données cinétiques récentes remettent en cause la production accrue de MSA aux basses températures. Concernant le deuxième point, Cosme *et al.* [2002] ont montré que le puits principal de SO₂ aux hautes latitudes est son oxydation par l'ozone, alors que l'oxydation par H₂O₂ domine à l'échelle globale. Une analyse fine des concentrations et des puits de SO₂ peut permettre de mieux comprendre ces processus ; cependant nous avons vu que les mesures de SO₂ sont encore rares et d'interprétation délicate. Virkkula *et al.* [2006] ont comparé le comportement de R avec celui d'un traceur connu des aérosols anthropiques, le nitrate. R augmente plus que la concentra-

tion en MSA quand la concentration en nitrate diminue ; ces auteurs en déduisent que l'augmentation de R vers les hautes latitudes Sud est d'avantage liée à la diminution du sulfate anthropique qu'à la production accrue de MSA.

- Une saisonnalité importante est observée, avec un maximum estival et un minimum hivernal.

L'explication la plus courante est liée à la diminution de l'activité biologique en hiver. Une réduction des émissions océaniques de DMS induit une production moindre de MSA dans l'atmosphère. Contrairement au nss SO₄, le MSA n'est produit que par l'oxydation du DMS et ses concentrations atmosphériques sont donc plus fortement influencées par ce processus. Cependant, *Gondwe et al.* [2004] vont plus loin : la production photochimique des radicaux OH étant quasi inexistante pendant la nuit polaire, et l'oxydation du DMS par les radicaux NO₃ étant lente, le temps de vie du DMS augmente donc en hiver, réduisant la production de MSA. La production de nss SO₄ est moins sensible aux teneurs en radicaux OH car elle se fait également par oxydation du SO₂ par l'ozone et H₂O₂ en phase aqueuse. *Kerminen et al.* [1998] invoquent également l'existence d'une source supplémentaire de SO₂ dans la couche limite marine (probablement du SO₂ issu de la troposphère libre). L'activité biologique et la température ne seraient donc pas les seuls facteurs déterminant la production de MSA aux hautes latitudes.

Des études de modélisation traitant du rapport R ont été réalisées. A l'aide de modèles de chimie locale (0D) [*Ayers et al.*, 1996; *Kerminen et al.*, 1998; *Campolongo et al.*, 1999; *Koga et Tanaka*, 1999, par exemple], il est possible de traiter des schémas chimiques complexes, mais ces approches sont peu efficaces pour des échelles de temps importantes, nécessitant la prise en compte du transport. C'est notamment le cas des hautes latitudes Sud en hiver [*Cosme et al.*, 2005]. Une approche tridimensionnelle est alors plus adéquate. *Gondwe et al.* [2004] ont utilisé un modèle chimie-transport à 3 dimensions (TM3) donnant une vision globale des variations de R. En considérant l'ensemble des sources de soufre (naturelles et anthropiques), ils concluent que le modèle sur-estime en moyenne de 23% les valeurs de R. En ne prenant en compte que des sources marines de DMS, ce modèle sur-estime d'un facteur 3 les valeurs de R.

3.7.2 Comparaison avec les observations

Des mesures atmosphériques et des analyses de carottes de glace ont permis d'obtenir des valeurs du rapport R [MSA]/[nss SO₄], ici noté R_{obs}, dans le but d'estimer la part du nss SO₄ issu de l'oxydation du DMS dans différentes régions et pour différentes périodes. *Gondwe et al.* [2004] les ont compilées. Ces observations vont être comparées aux valeurs de R (notées R_{sim}) calculées par notre modèle pour les simulations 0k-ref et 0k-D, qui prend en compte les sources anthropiques de soufre (voir Tableau 3.1).

L'évaluation du modèle a montré que notre schéma chimique du soufre pourrait éventuellement sous-

estimer la vitesse de conversion du DMSO en MSA en raison de l'absence d'un puits hétérogène de DMSO produisant du MSA [Davis *et al.*, 1998; Cosme *et al.*, 2002] (paragraphe 3.5.2). Afin d'estimer l'effet maximum de cet éventuel biais, un second rapport peut être défini, ici noté R'_{sim} , tel que $R'_{sim} = ([MSA] + [DMSO]) / [nss SO_4]$. R'_{sim} correspond à la valeur de R dans le cas où tout le DMSO serait rapidement converti en MSA. La "bonne" valeur de R devrait donc se situer entre celles de R_{sim} et R'_{sim} . Cependant, le schéma chimique ne prenant pas en compte l'oxydation du DMS par BrO en voie gazeuse produisant du DMSO, les valeurs de R_{sim} et R'_{sim} restent livrées à une incertitude non négligeable. Afin d'estimer le rôle potentiel des réactions du DMS avec l'ozone, les rapports R_{sim} et R'_{sim} seront calculés pour la simulation 0k-C.

3.7.2.1 En région côtière antarctique

La Figure 3.27 permet de comparer les rapports R_{sim} et R'_{sim} calculés par le modèle à des valeurs de R_{obs} mesurées [Savoie *et al.*, 1993; Minikin *et al.*, 1998; Preunkert *et al.*, 2007] pour 5 stations côtières antarctiques (Dumont d'Urville, Halley Bay, Mawson et Neumayer). Qualitativement, le modèle représente bien les valeurs de R plus élevées en été qu'en hiver. Seul le rapport R'_{sim} permet de représenter le maximum de R en mars-avril observé pour 3 sites. Cependant, ce maximum est sur-estimé et le rapport R'_{sim} fait aussi apparaître un maximum secondaire au printemps qui n'est pas présent dans les données (sauf peut être à Mawson). A Dumont d'Urville, le MSA et le nss SO_4 proviennent essentiellement du DMS océanique [Jourdain *et Legrand*, 2001; Cosme *et al.*, 2005]. Il est raisonnable de penser que ceci est également vérifié pour les autres stations côtières. Le faible rôle des sources anthropiques est confirmé par la similitude des rapports R_{sim} et R'_{sim} pour les simulations 0k-D et 0k-ref (avec/sans sources anthropiques). En été, les sources de DMS sont proches des stations de mesure, et la chaîne d'oxydation du DMS produisant du MSA en présence de radicaux OH est efficace localement ; le modèle a tendance à sous-estimer (légèrement) R, ce qui peut s'expliquer par un manque en MSA dû à l'absence d'une réaction hétérogène (DMSO+OH). En revanche, en hiver, les sources de DMS sont loin des côtes en raison d'une vaste étendue de glace de mer ; de plus, les radicaux OH sont inexistantes durant la nuit polaire, réduisant fortement la production de MSA. L'ajout des réactions du DMS avec l'ozone (simulation 0k-C) permet une production nocturne de DMSO (en phase aqueuse) mais la conversion du DMSO en MSA reste impossible pendant la nuit polaire. Toutes les simulations conduisent à des rapports R_{sim} quasi nuls en hiver alors que les observations indiquent toutes une présence de MSA non négligeable ($R_{obs}=0,1-0,2$). Le seul processus connu permettant d'accélérer la conversion du DMSO en MSA est son puits hétérogène en présence d'aérosols [Davis *et al.*, 1998; Sciare *et al.*, 2000] mais cette réaction requièrerait la présence de OH [Legrand *et al.*, 2001]. Une autre explication à ce biais dans notre modèle serait une insuffisance du transport depuis les plus basses latitudes en hiver.

Si l'on considère les valeurs R'_{sim} , ce qui revient à supposer une conversion rapide de DMSO en MSA tout au long de l'année, la saisonnalité des résultats est cette fois fortement modifiée. Cette hy-

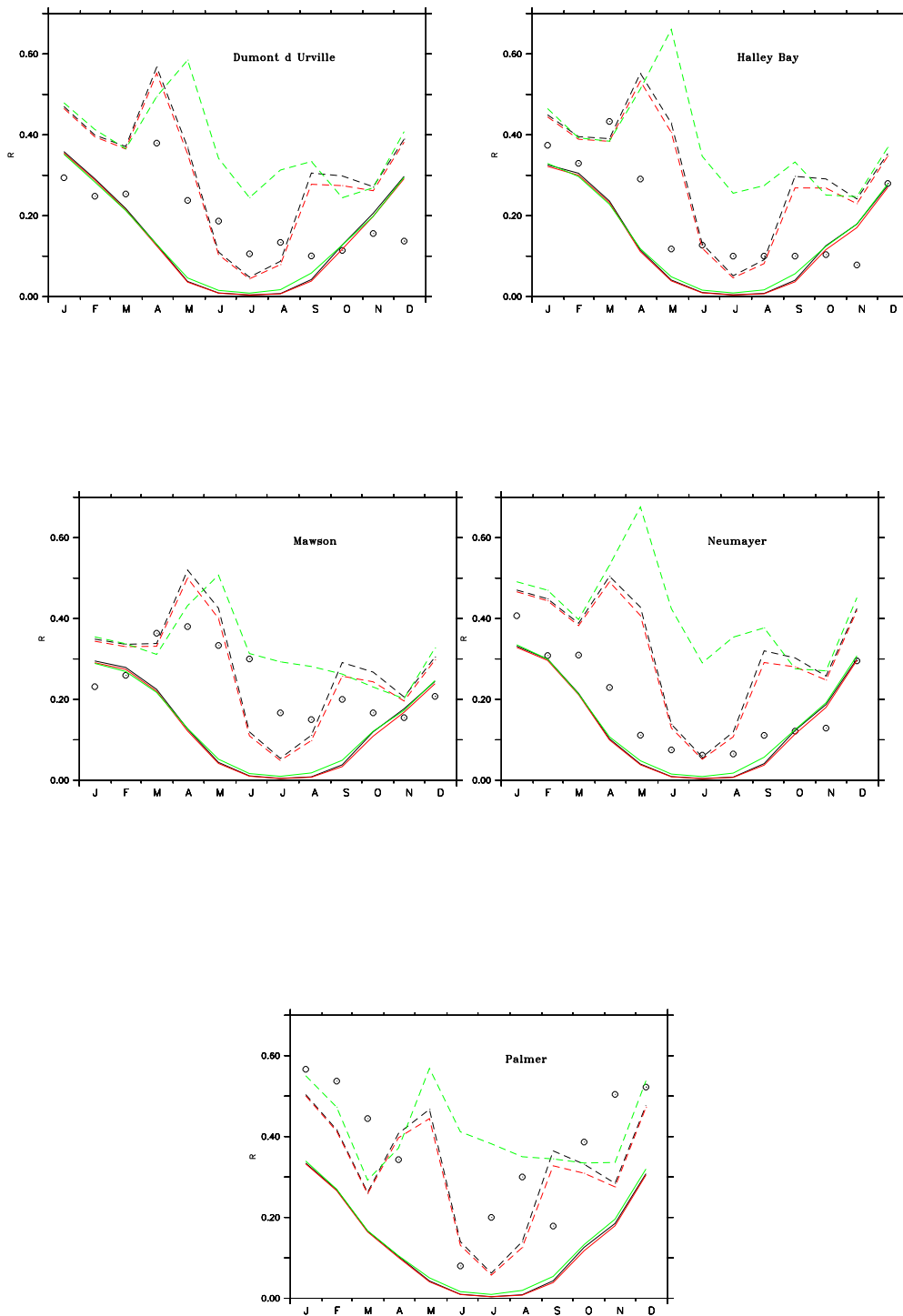


FIG. 3.27: Rapports R (traits pleins) et R' (pointillés) calculés à partir des simulations $0k$ -ref (en noir), $0k$ -D (en rouge) et $0k$ -C (en vert). Ces valeurs sont comparées avec des valeurs déterminées à partir des mesures dans l'atmosphère (cercles).

pothèse permet d'obtenir des valeurs de R'_{sim} cohérentes avec les données (R_{obs}) en hiver. Par contre, la prise en compte des réactions du DMS avec l'ozone conduit à une forte sur-estimation des observations en hiver, bien que la réaction en phase aqueuse conduisant au DMSO n'ait pas lieu en-dessous de -20°C dans le modèle. Une conversion rapide du DMSO en MSA fait apparaître un pic de R'_{sim} à l'automne pour toutes les simulations. Ce pic est observé avec une moindre amplitude pour la plupart des stations. Le modèle simule également un pic au printemps que les observations ne confirment qu'à Mawson. Mis à part à Palmer, R'_{sim} sur-estime les observations : faiblement à Halley Bay et Mawson, et de façon plus importante à Dumont d'Urville et Neumayer.

A moins de faire l'hypothèse d'un biais de transport important dans le modèle, l'obtention d'un rapport $[\text{MSA}]/[\text{nss SO}_4]$ non nul en hiver nécessite un processus de conversion rapide du DMSO (ou du DMS) en MSA qui soit efficace pendant la nuit polaire. Si cette conversion rapide persistait toute l'année, elle rendrait compte de manière assez satisfaisante de la forme du cycle saisonnier de R observé, mais sur-estimerait R aux autres saisons (notamment au printemps). Le seul mécanisme de production de MSA actuellement connu est la double réaction ($\text{DMSO} + \text{OH}$) et ($\text{MSIA} + \text{OH}$). Rappelons cependant que les produits de la réaction ($\text{MSIA} + \text{OH}$) restent encore extrêmement mal connus, ce qui induit une forte incertitude sur les rapports R simulés du printemps à l'automne. Soulignons finalement que si notre modèle simule assez bien les cycles saisonniers du DMS et de ces produits d'oxydation, un biais clair apparaît pour le rapport $[\text{MSA}]/[\text{nss SO}_4]$ entre R_{sim} et R_{obs} . Le rapport R est donc une donnée particulièrement utile pour la validation des modèles de chimie du soufre.

3.7.2.2 A l'intérieur du continent

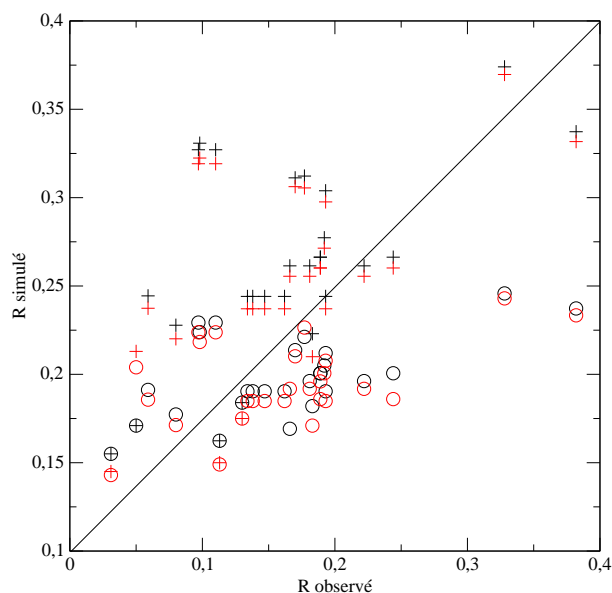


FIG. 3.28: Rapports R_{sim} (cercle) et R'_{sim} (croix) simulés versus R_{obs} pour différentes stations antarctiques répertoriés par Minikin et al. [1998]. En noir et rouge, respectivement, les données des simulations 0k-ref et 0k-D (avec sources anthropiques).

La seule mesure du rapport R atmosphérique faite sur le plateau Antarctique est celle de *Arimoto et al.* [2001], en été à Pôle Sud. Ces auteurs trouvent un rapport R_{obs} de 0,06. Le modèle sur-estime très largement ce rapport, avec un R_{sim} de 0,28 et 0,27 et un R'_{sim} de 0,30 et 0,29, respectivement pour les simulations 0k-ref et 0k-D, à la surface.

Pour tester la capacité du modèle à représenter la variabilité spatiale du rapport R sur le continent antarctique, les rapports simulés ont été comparés avec les mesures dans la neige de MSA et nss SO₄, issues de la compilation de *Minikin et al.* [1998] pour 26 sites. Les données de *Udisti et al.* [2004] concernant le site de Dome C (carotte de glace EPICA) ont été ajoutées. La plupart des sites concernés se situent à l'Ouest du continent et en particulier dans le secteur de Weddell. Aucune donnée n'existe entre 0 et 90° Est. La Figure 3.28 montre que pour une majorité de ces sites la droite de référence ($y = x$) passe entre les valeurs R'_{sim} et R_{sim} . Globalement, le modèle représente assez bien la variabilité spatiale du rapport R : les valeurs observées sont comprises entre 0,03 et 0,38 tandis que les valeurs simulées sont incluses dans un intervalle allant de 0,14 à 0,38. Les valeurs de R_{obs} les plus faibles (inférieures à 0,15) sont celles des sites du plateau antarctique et elles sont mal représentées par le modèle : pour ces sites centraux, le modèle a tendance à sur-estimer les valeurs de R. Cependant, le modèle simule bien des valeurs de R plus élevées en régions côtières qu'à l'intérieur, confirmant la tendance observée par *Legrand et Pasteur* [1998].

Au site de Pôle Sud, les mesures faites dans la neige en janvier conduisent à des valeurs deux fois plus importantes (environ 0,125 d'après *Legrand et al.* [1992]) que celles de *Arimoto et al.* [2001] dans l'atmosphère (pour mémoire, 0,06). En hiver, *Legrand et Pasteur* [1998] ont mesuré un rapport R_{obs} dans la neige d'environ 0,18. Le modèle, lui, simule un rapport R_{sim} estival de 0,28 et 0,27 et un rapport hivernal de 0,007 et 0,006 (respectivement pour les simulations 0k-ref et 0k-D), ne reproduisant ainsi pas correctement la saisonnalité de R à Pôle Sud.

Ces résultats sont à prendre avec précaution, pour plusieurs raisons. Les rapports R_{obs} mesurés dans les carottes de glace antarctique sont généralement plus faibles que ceux mesurés dans l'atmosphère, à un site donné [*Gondwe et al.*, 2004]. Les difficultés d'interprétation du MSA dans la glace peuvent expliquer cette tendance. En effet, les mesures faites dans le névé antarctique par *Waggon et al.* [1999] et *Delmas et al.* [2003] montrent que le dépôt du MSA est réversible. Le MSA déposé peut être largement relargué dans l'air intersticiel du névé, avant d'être soit transféré dans l'atmosphère dans le cas des couches supérieures, soit enfermé dans des bulles d'air quand le névé se transforme en glace pour les couches profondes. Cela peut expliquer le fait que les concentrations en MSA observées dans les couches supérieures de la carotte de glace soient plus faibles que celles mesurées dans l'atmosphère. Les données de MSA dans le névé ne prennent pas en compte cette perte par relarguage vers l'atmosphère. Une migration du MSA des couches estivales, où il se dépose, aux couches hivernales a été observée à différents sites antarctiques (par exemple : [*Mulvaney et al.*, 1992; *Pasteur et Mulvaney*, 2000]). En revanche, aucune migration du nss SO₄ n'a été observée. Cette relocalisation du MSA affecte donc le rapport R mesuré dans le névé ou la glace, qui ne correspond pas à

la valeur du rapport R initial, au moment du dépôt.

Les mesures de MSA dans le névé ou la glace se montrent également incohérentes avec les mesures faites dans l'atmosphère au même site géographique. *Wolff et al.* [1998] ont montré que la redistribution de la neige, soufflée par le vent, affecte le rapport R_{obs} de plusieurs façons. La présence de neige soufflée dans l'atmosphère est observée pendant 33% du temps en hiver à Pôle Sud [*Harder et al.*, 1996]. Cette neige transportée par le vent lessive les particules des couches basses de l'atmosphère, augmentant leurs concentrations dans la glace. Ce lessivage est légèrement plus important pour le nss SO_4 que pour le MSA. Parallèlement, le vent déplace la neige déposée au sol d'un endroit à un autre. Les concentrations dans la neige des espèces mesurées à un site donné ne représentent donc pas nécessairement les concentrations initialement déposées.

Ces processus peuvent expliquer les incohérences observées entre les rapports R dans l'air et dans la glace. Ils soulèvent donc le problème de la représentativité atmosphérique des mesures faites dans les carottes de glace, en particulier pour le MSA dont le dépôt est réversible. Une meilleure compréhension de ces problèmes passe en particulier par des mesures de MSA et de nss SO_4 atmosphériques tout au long de l'année sur le plateau antarctique.

3.7.2.3 Les régions océaniques

Sur la Figure 3.29, les résultats des simulations 0k-ref et 0k-D sont comparés avec les résultats de *Cosme* [2002] (modèle LMD-ZT 3.3, forçage latéral) et avec des mesures faites par *Bates et al.* [1992a] en février-mars 1989, le long d'un transect méridional entre 105 et 110° Ouest. Les rapports R_{sim} et R'_{sim} sont très variables en fonction de la version du modèle utilisé. La version 4 du modèle représente cependant l'augmentation méridienne de R , observée avec une amplification et un décalage vers les basses latitudes, alors que le modèle LMD-ZT 3.3 la sous-estime. Les valeurs de R_{sim} et R'_{sim} diminuent ensuite progressivement jusqu'au Pôle Sud, confirmant les mesures de *Legrand et al.* [1992].

Jusqu'à 35° Sud, le modèle simule des valeurs de R_{sim} et R'_{sim} proches. Ce n'est que plus au sud que les valeurs de R_{sim} sont plus faibles que les valeurs de R'_{sim} , confirmant une fois encore que la transformation du DMSO en MSA dans le modèle est trop lente aux hautes latitudes. L'ajout des sources anthropiques de soufre (simulation 0k-D) augmente les concentrations en nss SO_4 aux basses latitudes et diminue donc le rapport R . Au delà de 50° Sud, nos résultats suggèrent que les sources anthropiques n'ont plus d'impact significatif sur R .

3.7.2.4 Cape Grim

Les variations saisonnières à Cape Grim de R_{sim} et R'_{sim} pour les simulations 0k-ref et 0k-D sont représentées Figure 3.30, ainsi que les données mesurées par *Ayers et al.* [1991] en été et en hiver

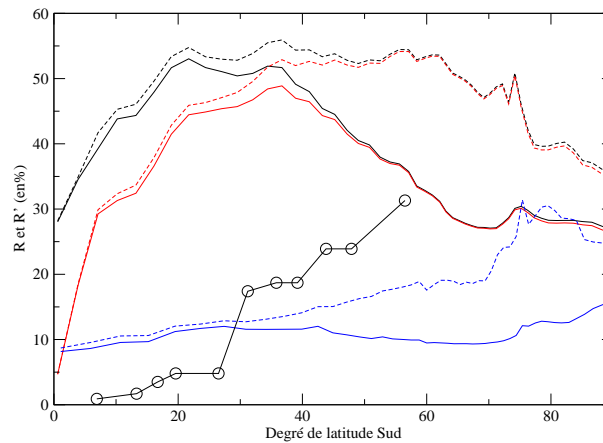


FIG. 3.29: Rapport R dans l'Océan Pacifique Sud, entre 105° et 110° Ouest en février-mars 1989. Les cercles représentent les mesures faites par Bates et al. [1992a], les lignes et les lignes en pointillés R_{sim} et R'_{sim} calculés par les simulations 0k-ref (en noir), 0k-D (en rouge) et 0k-orig (en bleu).

et le ratio R calculé à partir des concentrations de MSA et nss SO₄ de Ayers et Gillett [2000]. En hiver, les valeurs de R_{sim} et R'_{sim} sont incluses dans la barre d'erreur des observations. À l'inverse, le modèle sur-estime fortement R en été. L'ajout des sources anthropiques pour 0k-D permet une diminution des rapports R_{sim} et R'_{sim} mais qui reste insuffisante. Une part de cette source anthropique est située dans la maille du modèle qui contient le site de Cape Grim. La résolution de notre modèle peut donc être insuffisante pour représenter la complexité de ce site soumis à plusieurs influences (marine, anthropique, feux de biomasse). Par ailleurs, les données publiées par Ayers et al. [1991]; Ayers et Gillett [2000] ont été sélectionnées pour être représentatives des conditions océaniques en fonction de la direction des vents (secteur océanique) et du nombre de noyaux de condensation. De telles conditions ne se produisent que pendant 30% du temps à Cape Grim. Une façon d'évaluer les influences marine, anthropique, etc. pour ce site serait de calculer le rapport R pour une maille du modèle "majoritairement océanique" et une maille "majoritairement continentale" et de voir si ces valeurs calculées encadrent ou non les observations. Néanmoins, la sélection d'une maille du modèle "majoritairement océanique" devrait conduire à une augmentation de R (plus de MSA).

En revanche, le modèle simule une saisonnalité correcte, avec un minimum en hiver et un maximum en été. Cette structure de la saisonnalité peut être expliquée par la chimie : le MSA est moins important en hiver car les concentrations en radicaux OH sont réduites, diminuant ainsi la vitesse d'oxydation du DMS. Par contre, en hiver, le nss SO₄ continue à être produit même en l'absence de OH par les radicaux NO₃, suivi de l'oxydation de SO₂ en voie aqueuse.

3.7.3 Bilan

La motivation initiale d'une telle étude est d'interpréter le rapport R [MSA]/[nss SO₄] que l'on enregistre dans le névé ou dans les carottes de glace. Cependant, les rapports R et R' modélisés sont ex-

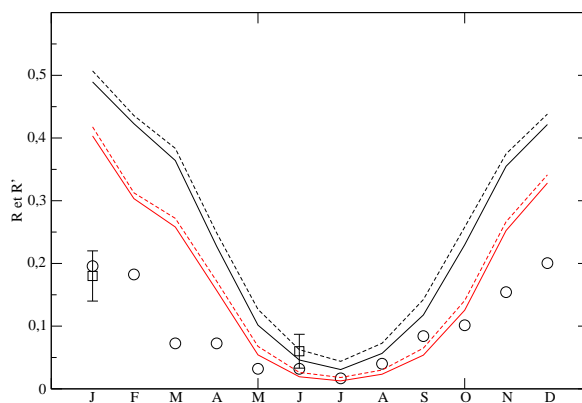


FIG. 3.30: Variation saisonnière simulée de R (ligne) et R' (pointillé) pour les simulations 0k-ref (en noir) et 0k-D (en rouge). Les carrés et les barres d'erreurs représentent les observations de Ayers et al. [1991]; les cercles représentent le rapport R calculé d'après les mesures de MSA et de nss SO_4 de Ayers et Gillett [2000].

trêmement sensibles aux conditions de simulation (version du modèle LMD-ZT, réaction (DMS+O₃), rôle des sources anthropiques pour les basses latitudes,...). Par ailleurs, les incohérences entre mesures atmosphériques et mesures dans la neige pour le plateau antarctique soulèvent le problème de la représentativité des mesures de MSA dans la neige et la glace. De ce fait, améliorer et évaluer le modèle n'est pas chose évidente. Des mesures atmosphériques en continu des principales espèces soufrées (DMS, DMSO, SO₂, MSA, nss SO₄) et des principaux oxydants (radicaux OH et NO₃, O₃, H₂O₂) sur le plateau antarctique sont essentielles pour permettre une meilleure connaissance de la chimie du soufre dans cette région et l'interprétation des signaux de soufre enregistrés dans les carottes de glace.

Les processus d'oxydation du DMSO demeurent une source majeure d'incertitude sur la chimie du DMS aux moyennes et hautes latitudes Sud [Davis et al., 1998; Sciare et al., 2000; Legrand et al., 2001]. Ce fait est une fois encore confirmé ici : au nord de 35° Sud, le modèle calcule des rapports R_{sim} et R'_{sim} très similaires, alors que plus au sud, les valeurs divergent nettement. La nette sous-estimation du rapport R_{sim} en hiver sur l'ensemble de l'Antarctique suggère qu'à moins d'une forte sous-estimation du transport méridien dans le modèle, un processus inconnu permettant de produire du MSA en l'absence de lumière est nécessaire pour expliquer les données expérimentales. Malgré ce biais, le modèle reproduit globalement la structure saisonnière de R à Cape Grim et aux cinq stations côtières antarctiques. Cela confirme les résultats de Ayers et Gillett [2000] : le rapport R ne dépend pas que de la température. De plus, nos résultats suggèrent que l'influence des sources anthropiques sur les variations méridiennes est limitée aux basses latitudes (au nord de 45° Sud).

3.8 Conclusion du troisième chapitre

Les modifications apportées au modèle LMD-ZT conduisent à des variations significatives des résultats, mais ne remettent pas en cause la cohérence globale, constatée par Cosme [2002], des résultats

avec les observations.

- Le passage à la dernière version disponible du modèle de circulation générale atmosphérique LMD-ZT (version 4) entraîne des modifications non négligeables des teneurs atmosphériques en espèces soufrées. En effet, certaines conditions aux limites ainsi que les paramètres météorologiques calculés diffèrent entre les deux versions du modèle. L'effet le plus important est celui des modifications de la glace de mer et du vent à la surface de l'Océan Austral sur les flux de DMS entre l'océan et l'atmosphère. La version 4 simule donc des teneurs en DMS moins importantes au-dessus des régions océaniques dues à des flux d'émission moindres mais le transport étant favorisé, elle conduit à des concentrations plus importantes au-dessus du continent antarctique. Ainsi, à proximité des régions océaniques, les concentrations des produits d'oxydation du DMS sont réduites car l'effet des sources de DMS domine. En revanche, au centre du continent, les effets de transport dominant et la version 4 du modèle LMD-ZT conduit à des concentrations en produits d'oxydation du DMS plus importantes.

- La mise à jour du schéma d'oxydation du DMS a été réalisée en deux étapes, pour aboutir à la prise en compte les données cinétiques des rapports d'évaluation de l'IUPAC [Atkinson *et al.*, 2006] et de la NASA/JPL [Sander *et al.*, 2006]. Les changements les plus importants sont liés aux valeurs des constantes de vitesse de l'oxydation du DMS par OH (par voie d'addition) et à l'oxydation du DMSO par OH. Cependant, des incertitudes majeures subsistent sur les processus chimiques, en particulier sur les produits de la réaction ($\text{MSIA} + \text{OH}$) et la dépendance des vitesses de réaction et des coefficients de branchement avec la température. Les concentrations en DMSO sont très sensibles aux modifications du schéma chimique. Cependant, le schéma chimique simplifié de notre modèle ne prend pas en compte tous les processus liés à cette espèce. La destruction du DMSO par OH en phase hétérogène, ainsi que la production du DMSO par oxydation du DMS par l'oxyde de brome BrO ne sont pas prises en compte dans notre schéma et différentes études suggèrent un impact potentiellement fort de ces processus [Davis *et al.*, 1998; Barnes *et al.*, 2006]. L'intégration de ces réactions dans un modèle nécessite des champs d'aérosols validés aux moyennes et hautes latitudes Sud et une modélisation complexe de la chimie du BrO dans la troposphère. L'utilisation du modèle de chimie INCA permettra à l'avenir de modéliser avec plus de précision la chimie du soufre.

L'oxydation du DMS par l'ozone produisant du DMSO en phase aqueuse et du SO_2 en phase gazeuse a été prise en compte sous forme de test dans la mesure où les données disponibles pour décrire les constantes de vitesse de ces réactions sont encore incertaines. Elle entraîne une diminution des concentrations de SO_2 qui restent cohérentes avec les observations. En revanche, elle génère une augmentation des concentrations de DMSO, amplifiant la sur-estimation du modèle par rapport aux observations. Ces teneurs plus élevées en DMSO ne sont néanmoins pas suffisantes pour augmenter les concentrations hivernales de MSA, sous-estimées par notre modèle.

Nous avons finalement étudié l'adéquation du rapport $R [\text{MSA}]/[\text{nss SO}_4]$ modélisé avec les observations disponibles. L'évaluation du modèle n'est pas aisée en raison notamment du problème de

la représentativité des mesures de MSA dans la neige et la glace, ainsi que de l'incertitude sur la représentation des processus d'oxydation du DMSO dans le modèle. Un processus semble manquer au schéma chimique de notre modèle, permettant de produire du MSA en l'absence de lumière. L'amélioration de notre connaissance de la chimie du soufre en Antarctique passe par des mesures atmosphériques en continu des différentes espèces soufrées ainsi que des oxydants au centre de l'Antarctique, où les processus chimiques qui s'y passent sont encore mal connus. De plus, une bonne représentation des phénomènes de dépôt et de post-dépôt du MSA permettrait de mieux valider le comportement de cette espèce et ainsi de pouvoir utiliser le rapport $R \text{ [MSA]/[nss SO}_4\text{]}$ pour interpréter les signaux de soufre enregistrés dans les carottes de glace.

Chapitre 4

La Modélisation du Cycle du Soufre au Dernier Maximum Glaciaire

La version 3.3 du modèle LMD-ZT a été utilisée par *Krinner et Genthon* [1998] pour simuler le climat glaciaire qui régnait sur Terre au Dernier Maximum Glaciaire, il y a environ 20 000 ans. Les premiers tests de simulation du cycle du soufre pour un climat glaciaire ont été réalisés par Corinna Hoose, lors d'un stage de maîtrise en 2003. Les résultats de ces simulations ont été comparés avec les données de concentrations dans la glace en aérosols soufrés issus des carottages de Vostok et Dome C [*Legrand et al.*, 1991].

Au cours de cette thèse, j'ai ré-itéré ces simulations glaciaires avec la version 4 de LMD-ZT couplée avec le module de chimie du soufre. De nouvelles données de paléo-concentrations en MSA et nss SO₄ sont maintenant disponibles sur le plateau antarctique, à Dome Fuji [*Watanabe et al.*, 2003a] et à Dome C grâce au projet européen EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica) [*Udisti et al.*, 2004; *Wolff et al.*, 2006]. Cependant, elles ne concernent que le plateau Est antarctique et ne permettent pas de valider la saisonnalité du cycle du soufre ou les caractéristiques des sites côtiers au Dernier Maximum Glaciaire. Ces observations seront discutées au paragraphe 4.1. La validation de notre modèle pour les simulations d'âge glaciaire porte sur les flux de dépôt de surface dans la neige pour les aérosols soufrés MSA et nss SO₄. C'est pourquoi le paragraphe 4.2 présentera la comparaison entre les observations de quantités d'aérosols déposés dans la neige actuelle et les résultats de notre simulation de référence 0k-ref pour un climat actuel. La première simulation du cycle du soufre pour un climat glaciaire (nommée 21k-A) a été réalisée en utilisant les conditions aux limites spécifiques à la modélisation du climat au DMG recommandées par PMIP (paragraphe 2.2.5) et en prenant en compte des concentrations glaciaires en oxydants. Ces résultats sont discutés au paragraphe 4.3.2. Des études récentes [*Crosta et al.*, 1998; *Gersonde et al.*, 2005] suggèrent que l'étendue de la couverture de glace de mer de *CLIMAP* [1981], recommandée par PMIP est sur-estimée. Nous avons vu au chapitre 3 que la glace de mer a un effet de couvercle important sur les flux de DMS entre l'océan et l'atmosphère. Le paragraphe 4.3.3 présente donc les résultats d'une simulation (nommée 21k-GRL) proposant un effet de couvercle réduit. Elle confirme l'importance de cet effet sur la quantité d'aéro-

sols soufrés déposés dans la glace. Des conditions aux limites pour la couverture de glace de mer ont ensuite été construites d'après les observations de *Crosta et al.* [1998]; *Gersonde et al.* [2005]. Elles diffèrent nettement de la représentation de *CLIMAP* [1981]. Elles ont été utilisées pour réaliser une simulation pour le climat glaciaire considérée comme référence (nommée 21k-ref) qui est présentée au paragraphe 4.3.5. Les variations glaciaire-interglaciaire du cycle saisonnier du soufre y sont également discutées. Finalement, le paragraphe 4.4 propose une analyse de sensibilité à la définition des conditions aux limites et des oxydants.

4.1 Les données des carottes de glace pour le Dernier Maximum Glaciaire

En 1968, le forage d'une carotte de glace à Byrd, en Antarctique de l'Ouest a permis de nombreuses mesures des impuretés solubles dont l'anion sulfate [*Palais et Legrand*, 1985]. En 1989, des mesures de concentrations dans la glace de sulfate et MSA ont été réalisées à partir des carottes de Vostok et Dome C (le carottage réalisé en 1978). Ces mesures constituent le premier enregistrement des aérosols soufrés (incluant le MSA) d'origine naturelle sur un cycle glaciaire-interglaciaire complet (160 000 ans) [*Legrand et al.*, 1991]. D'autres mesures très récentes proviennent des profils chimiques réalisés à partir d'une autre carotte de glace à Dome C, à environ 50 km de la première, forée dans le cadre du projet européen EPICA durant les étés australs 1996/1997 à 1998/1999 [*Udisti et al.*, 2004]. La carotte de Dome C - EPICA donne accès à des enregistrements couvrant les 800 000 dernières années. Les résultats d'une troisième carotte de glace, forée à Dome Fuji en 1995 et 1996 et couvrant plus de 300 000 ans sont également disponibles [*Watanabe et al.*, 2003a].

Après décontamination suite au forage, les concentrations en aérosols soufrés sont mesurées par chromatographie ionique. La concentration de nss SO_4 est calculée en soustrayant la participation du sulfate issu du sel de mer à la concentration totale de sulfate (voir paragraphe 3.2). *Legrand et al.* [1991] estiment une incertitude de mesure de 5% pour les concentrations de Vostok et Dome C (1978). Une comparaison inter-laboratoires des résultats d'analyses pour la carotte de Dome C - EPICA [*Udisti et al.*, 2004] a suggéré une incertitude minimale sur les mesures de sulfate (2,5%) et maximale sur les mesures de MSA (15%).

Le Tableau 4.1 présente les concentrations en nss SO_4 et MSA mesurées dans ces quatre carottes de glace.

Les concentrations en aérosols soufrés dans les carottes de glace sont significativement plus importantes au DMG. Les concentrations glaciaires en MSA sont plus élevées, d'un facteur compris entre 2,7 pour Dome Fuji et 10,8 pour DC-EPICA, tandis que celles du nss SO_4 sont en moyenne deux fois plus importantes que les niveaux actuels.

Les variations des concentrations dans la glace entre périodes climatiques dépendent du taux d'accu-

	Vostok ^a		Dome C (1978) ^a		Dome C - EPICA ^b		Dome Fuji ^c	
	MSA	nss SO ₄	MSA	nss SO ₄	MSA	nss SO ₄	MSA	nss SO ₄
Holocène	5	102	2,5	70	1,8	95	5,9	102
DMG	31	222	13	136	19,5	210	15,8	204

a : [Legrand et al., 1991]; b : [Udisti et al., 2004]; c : [Watanabe et al., 2003a]

TAB. 4.1: Concentrations (en ng/g) en MSA et nss SO₄ mesurées dans les carottes de glace de Vostok, Dome C (1978 et EPICA) et Dome Fuji.

mulation, en particulier pour les régions du plateau antarctique où la déposition sèche est dominante [Udisti et al., 2004; Wolff et al., 2006]. L'accumulation en un site est liée à la température à ce site. La précipitation est proportionnelle à la quantité de vapeur d'eau que peut contenir l'atmosphère (pression de vapeur saturante) pour une température moyenne au-dessus de la couche d'inversion. En supposant que la précipitation se fasse au niveau de la couche d'inversion, les mesures isotopiques du deutérium dans les carottes renseignent sur la température de cette couche. On en déduit alors la température à la surface, le gradient, dans le passé, entre la température de surface et celle de la couche d'inversion étant considéré identique à celui d'aujourd'hui. Le taux d'accumulation dans le passé est proportionnel à la dérivée de la pression de vapeur saturante au niveau de la couche d'inversion rapportée à la température [Jouzel et al., 1987; Schwander et al., 2001; Parrenin et al., 2004]. Les taux d'accumulation étaient plus faibles de moitié environ il y a 20 000 ans [Petit et al., 1999; Schwander et al., 2001; Parrenin et al., 2004, 2007] sur le plateau Est antarctique. Le climat de ce plateau semble avoir évolué de manière homogène, y compris à Dome Fuji qui est situé plus près des côtes que Vostok et Dome C. Ceci pourrait provenir de la symétrie relative de l'Antarctique de l'Est et de l'océan adjacent [Watanabe et al., 2003b]. Convertir les données en aérosols soufrés en termes de flux de dépôt à la surface permet de s'affranchir des changements de l'accumulation avec le climat. En faisant l'hypothèse que la déposition est exclusivement sèche, le flux de dépôt de surface F est le produit de la concentration C et du taux d'accumulation A . Bien que cette approximation induise une erreur de l'ordre de 10-20% sur les changements glaciaire-interglaciaire des flux, ces derniers sont considérés comme les meilleurs analogues des concentrations atmosphériques sur le plateau antarctique [Wolff et al., 2006].

La validation de nos résultats se fera donc avec les données de flux de dépôt à la surface. Le Tableau 4.2 présente ces données calculées à partir des concentrations dans la neige (Tableau 4.1) et des taux d'accumulation [Parrenin et al., 2004, 2007]. Une incertitude de mesure 20% a été appliquée aux flux de dépôt issus des données de concentrations mesurées [E. Wolff, communication personnelle].

Les valeurs de flux de dépôt en surface à Vostok et Dome C ont été discutées par Castebrunet et al. [2006] (paragraphe 4.3.3). Les flux de nss SO₄ sont légèrement plus élevés au DMG qu'aujourd'hui. Cependant, cette variation étant faible au vu des incertitudes de mesure, on peut suggérer que ces flux sont quasi équivalents pour les climats glaciaire et interglaciaire. Cette remarque s'applique également aux flux calculés à Dome Fuji. Les mesures de l'anion sulfate dans la carotte de glace de Byrd [Palais et Legrand, 1985] corroborent cette tendance : la concentration de sulfate au DMG était 1,9 fois

	Vostok		Dome C (1978)		Dome C - EPICA		Dome Fuji	
	MSA	nss SO ₄	MSA	nss SO ₄	MSA	nss SO ₄	MSA	nss SO ₄
Holocène	9,9 (± 2)	201,9 (± 40,4)	7,59 (± 1,5)	212,42 (± 42,5)	4,79 (± 1)	252,7 (± 50,5)	15,8 (± 3,2)	275,0 (± 55,1)
DMG	32,6 (± 6,5)	211,9 (± 42,4)	19,14 (± 3,8)	200,19 (± 40)	28,66 (± 5,7)	308,7 (± 61,7)	23,7 (± 4,7)	306,0 (± 61,2)

TAB. 4.2: Flux de déposition de surface (en $\text{ng.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$) de MSA et nss SO₄ dans les carottes de glace de Vostok, Dome C (1978 et EPICA) et Dome Fuji.

plus importante que la concentration actuelle. *Robin et al.* [1977, cité par *Palais et Legrand* [1985]] ayant estimé un taux d'accumulation environ deux fois moins important au DMG à Byrd, la variation glaciaire-interglaciaire du flux de dépôt de cet anion est très faible.

Cette stabilité est confirmée par *Wolff et al.* [2006] pour les derniers 740 000 ans. En revanche, les flux de dépôt observés de MSA sont de 1,5 à 5,5 fois plus importants pour le DMG. Le MSA et le nss SO₄ paraissent donc ne pas réagir de la même façon lors de changements climatiques. *Legrand et al.* [1991] ont interprété ce phénomène comme des réponses différentes des voies d'oxydation du soufre atmosphérique à ces changements. Ce large contraste glaciaire-interglaciaire des flux de MSA a longtemps été expliqué par une plus forte activité biologique marine dans l'Océan Austral, pendant les périodes glaciaires [*Wolff et al.*, 2006], malgré des flux constants de nss SO₄. Cependant, nous avons vu au chapitre 3 (paragraphe 3.7.2.2) que de plus en plus d'études suggèrent que le MSA est mal préservé dans la neige après sa déposition.

4.2 La représentation des flux de dépôt

La paramétrisation du dépôt a été améliorée pendant cette thèse (voir chapitre 3, paragraphe 3.4.5) suite à une étude de sensibilité et en comparaison avec la compilation de *Minikin et al.* [1998]. Cette étude a été traitée avec la simulation 0k-B, prenant en compte le mécanisme réactionnel "chimie 2004". La Figure 4.1 montre que malgré une légère sous-estimation, les résultats de la simulation 0k-B sont en bonne adéquation avec les observations de flux de dépôt de nss SO₄ au vu des incertitudes de mesures. Les flux de MSA sont eux sur-estimés par le modèle.

Le passage de la chimie 2004 à la chimie 2007 (simulation 0k-ref) entraîne une diminution des concentrations atmosphériques de nss SO₄, homogène pour les quatre stations du plateau antarctique à l'origine de la réduction des flux de dépôt observée Figure 4.1. Si la diminution des flux de nss SO₄ est homogène pour les stations de Vostok et Dome C (-26%), elle est moins importante pour Dome Fuji (-18%). Ceci est probablement dû au fait que Dome Fuji est soumis à l'influence de sources de DMS situées dans un secteur océanique complètement différent de celui de Vostok et Dome C.

L'augmentation des flux de dépôt dans la neige en MSA (entre 20 et 26 % suivant les stations) est liée à l'augmentation des concentrations atmosphériques estivales de MSA en raison du passage à la chimie 2007. La simulation 0k-ref représente moins bien les flux de dépôt des aérosols soufrés. Les flux de dépôt de MSA sont encore plus sur-estimés par le modèle (facteur compris entre 1,5 pour

Dome Fuji et 5 pour Dome C -EPICA). La sous-estimation des flux de dépôt de nss SO_4 est amplifiée (facteur de 0,6-0,7).

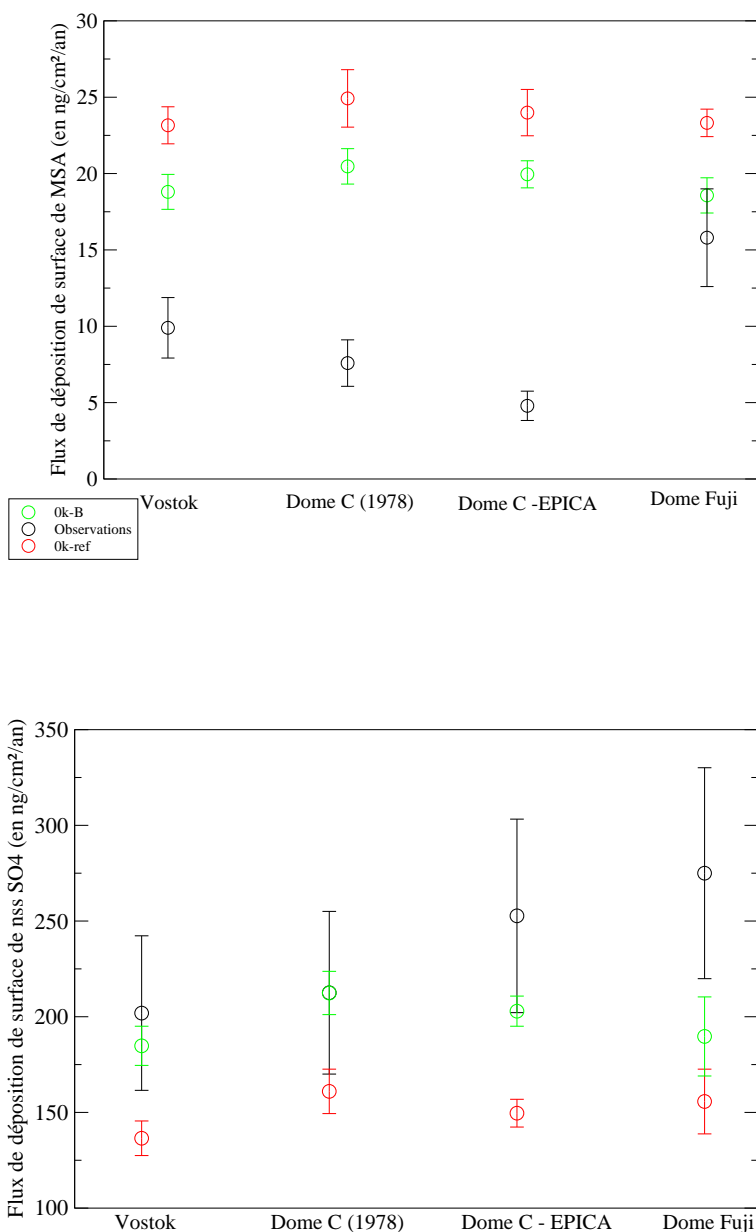


FIG. 4.1: Flux de dépôt de surface actuels de MSA et nss SO_4 mesurés (cercles noirs) et simulés par Ok-ref et Ok-B (respectivement les cercles rouges et verts) pour les sites de Vostok, Dome C (1978 et EPICA) et Dome Fuji. Les incertitudes de mesures (barres noires, prenant en compte les incertitudes sur la concentration et l'accumulation) et la variabilité interannuelle du modèle (barres rouges et vertes) sont représentées.

Les mesures de MSA dans la glace sont probablement biaisées à cause de processus de dépôt et de post-dépôt, la discussion sur la comparaison entre observations et résultats de simulation portera principalement sur le nss SO_4 . La paramétrisation du dépôt dans le modèle est soumise à de fortes incertitudes dues au manque d'observations sur le plateau antarctique. L'ajustement des

vitesse de dépôt sec à l'aide de mesures de nss SO_4 dans la neige (voir paragraphe 3.4.5), réalisé avec le mécanisme réactionnel "2004", a permis d'obtenir de manière quelque peu artificielle des flux de dépôt de nss SO_4 compatibles avec les mesures. Aucun ré-ajustement n'ayant été réalisé par la suite, cet accord artificiel n'est plus obtenu avec la "chimie 2007". Cependant, les ordres de grandeur des flux de dépôt modélisés restant corrects, on peut penser que ce biais n'a pas d'impact majeur sur les variations glaciaire-interglaciaire.

4.3 Modélisation du cycle du soufre au Dernier Maximum Glaciaire

4.3.1 Les modifications apportées pour contraindre le modèle du cycle du soufre au Dernier Maximum Glaciaire

4.3.1.1 Les émissions de soufre au DMG

Les émissions de soufre dans l'atmosphère sont susceptibles d'avoir varié dans le passé. Dans le but d'isoler l'effet du soufre biogénique, les sources anthropiques ne sont pas prises en compte dans nos simulations actuelles et la source volcanique n'a pas été modifiée pour les simulations du DMG. Deux facteurs peuvent faire varier les émissions de DMS vers l'atmosphère : un changement des concentrations en DMS dans l'océan et un changement de l'efficacité de transfert du DMS vers l'atmosphère. Nous avons vu (chapitre 2, paragraphe 2.2.6.2) que le modèle utilise des données de concentrations en DMS dans l'océan et calcule explicitement le transfert du DMS vers l'atmosphère. Ce dernier dépend essentiellement de la couverture de glace de mer, de la température et du vent à la surface de l'océan.

L'estimation des concentrations de DMS au DMG dans l'océan nécessite un modèle de biologie marine, car aucun paléo-indicateur de ces données n'existe. Aucun modèle de ce type n'a encore été utilisé pour le DMG mais des études pour le futur ont été réalisées. Rappelons que d'après l'hypothèse CLAW [Charlson *et al.*, 1987], le climat de la Terre est en partie régulé par les émissions de DMS via une rétroaction entre la production de DMS, les noyaux de condensation des nuages et l'albedo (voir chapitre 1, paragraphe 1.2.3). Si cette hypothèse est vérifiée, un changement du climat devrait induire un changement des concentrations océaniques en DMS. L'impact de concentrations en CO_2 accrues sur le cycle du soufre a été étudié. Avec un modèle régional de l'Océan Austral sub-antarctique, au sud de l'Australie, Gabric *et al.* [2001] ont proposé une augmentation des émissions de DMS de 5% d'ici 2080 en réponse à un triplement des concentrations en CO_2 par rapport à la période pré-industrielle. En couplant un MCGA avec un modèle de biologie marine capable de prédire les concentrations océaniques de DMS, Gabric *et al.* [2004] ont réitéré l'expérience d'un triplement des concentrations en CO_2 à l'échelle globale et ont calculé une augmentation globale des flux de DMS de 14% et une

importante variation méridienne de cette perturbation : aux hautes latitudes Sud, entre 50 et 70° Sud, les flux de DMS sont augmentés de 106% alors que des variations faibles sont calculées dans les régions tropicales et sub-tropicales. Les réponses climatiques à une augmentation de CO₂, simulées par le modèle couplé de climat atmosphère-océan de l'IPSL [Barthelet *et al.*, 1998], ont permis de forcer un schéma de biogéochimie marine [Bopp *et al.*, 2001]. La paramétrisation du DMS, issue des travaux de Aumont *et al.* [2002], basée sur des fonctions non-linéaires de la biomasse de phytoplanctons et de l'état trophique de l'écosystème, a été utilisée afin de prédire les concentrations océaniques de DMS et les flux océan-atmosphère. Les résultats de Bopp *et al.* [2003, 2004] suggèrent une très faible augmentation des flux de DMS pour un doublement de CO₂ mais avec de très grands contrastes régionaux. Il faut cependant noter un défaut de validation du modèle : il ne reproduit pas les efflorescences phytoplanctoniques aux hautes latitudes pour le climat actuel.

En ce qui concerne le DMG, Kohfeld *et al.* [2005] ont étudié le rôle de la biologie marine sur les cycles glaciaire-interglaciaire du CO₂. Cette synthèse de paléo-indicateurs marins suggère que la capture du CO₂ par le phytoplancton au sud du front polaire antarctique actuel (50-60° Sud) était plus faible pendant le DMG que pendant l'Holocène. Elle était cependant plus élevée au nord du front polaire. Cependant, les organismes phytoplanctoniques comme *Phaeocystis*, producteurs principaux de DMS, ne laissent pas de trace dans les enregistrements fossiles [Wolff *et al.*, 2006]. Par ailleurs, une étude de rétro-transport [Cosme *et al.*, 2005] a montré que le nss SO₄ présent dans l'atmosphère actuelle de Vostok provient de DMS émis vers 55-65° Sud, latitudes voisines du front polaire antarctique. Ainsi, aucun argument solide ne nous permet d'avancer de façon claire que les concentrations océaniques glaciaires de DMS pourraient être différentes des concentrations actuelles.

Nous avons donc ré-utilisé pour le DMG la carte de concentrations océaniques actuelles de DMS de Kettle *et al.* [1999]. Ce choix nous permet de tester en partie l'hypothèse CLAW : si elle est vérifiée, les flux de DMS simulés par le modèle seront sur-estimés et nous obtiendrons des changements de concentrations en aérosols soufrés dans la glace en désaccord avec les enregistrements dans les carottes de glace antarctiques. Les incertitudes liées à la modélisation du cycle du soufre en climat glaciaire pour lequel les contraintes observables sont très réduites ne nous permettent de proposer qu'avec réserve une confirmation ou une infirmation de l'hypothèse CLAW.

4.3.1.2 Les concentrations glaciaires des oxydants

En lien avec les mesures de méthane dans les carottes de glace, plusieurs études de la capacité oxydante de l'atmosphère au DMG ont été réalisées entre 1989 et 1995 [Martinerie *et al.*, 1995, et références associées] [Karol *et al.*, 1995] avec des modèles simplifiés (1D, 1,5D, 2D). Des études similaires avec des modèles 3D de chimie-climat n'ont été publiées que très récemment [Valdes *et al.*, 2005; Kaplan *et al.*, 2006; Harder *et al.*, 2007]. Leur apport majeur a été de montrer le rôle important des émissions de composés organiques volatils (COV) par la biosphère terrestre. Les COV ayant des

durées de vie courtes, ils n'affectent pas les hautes latitudes sud. Par ailleurs, la symétrie zonale de l'Antarctique limite les inconvénients d'un modèle moyenné en longitude. Nous avons donc utilisé les résultats de *Martinerie et al.* [1995] pour contraindre le modèle LMD-ZT.

De manière cohérente avec les données du modèle IMAGES utilisées pour nos simulations actuelles, des moyennes mensuelles de champs d'oxydants ont été calculées pour les périodes actuelle et glaciaire. Dans le but de limiter les effets de changement de modèle de référence pour les oxydants, une approche variationnelle a été adoptée : les rapports entre concentrations glaciaire et actuelle du modèle 2D ont été interpolés sur la grille 3D de LMD-ZT et multipliés par les concentrations actuelles issues du modèle IMAGES [*Müller et Brasseur*, 1995] :

$$[ox]_{glaciaire}^{3D} = [ox]_{actuel}^{3D} \cdot \frac{[ox]_{glaciaire}^{2D}}{[ox]_{actuel}^{2D}}$$

Cette technique a été appliquée directement pour les radicaux OH et HO₂ ainsi que l'ozone. Pour tenir compte des variations rapides de la concentration en H₂O₂ dues à l'oxydation de SO₂, cette espèce est traitée comme variable pronostique (voir chapitre 2, paragraphe 2.2.6.2) ; seul le taux de photodissociation est prescrit et il ne varie quasiment pas entre les simulations 2D d'âge actuel ou glaciaire.

Le modèle 2D a un pas de temps de 15 jours et ne calcule pas correctement NO₃. C'est pourquoi une approche simplifiée (photo-stationnaire) a été adoptée. NO₃ est produit par :



et est consommé par :



L'équation pour l'état stationnaire s'écrit :

$$k_a \cdot [O_3] \cdot [NO_2] + k_b \cdot [N_2O_5] \cdot [M] = k_c \cdot [NO_2] \cdot [NO_3] \cdot [M] \quad (4.4)$$

M représente la notation standard pour une molécule qui absorbe de l'énergie sans participer à la réaction chimique. En première approximation, on néglige la réaction 4.2 par rapport à la réaction 4.1. L'équation 4.4 peut ainsi être simplifiée :

$$[NO_3] = \frac{k_a \cdot [O_3]}{k_c} \quad (4.5)$$

Les coefficients k_a et k_b dépendent de la température et de la densité atmosphérique. Les concentrations "2D" en NO₃ sont donc calculées à partir de celles de l'ozone, puis l'approche variationnelle présentée ci-dessus est utilisée.

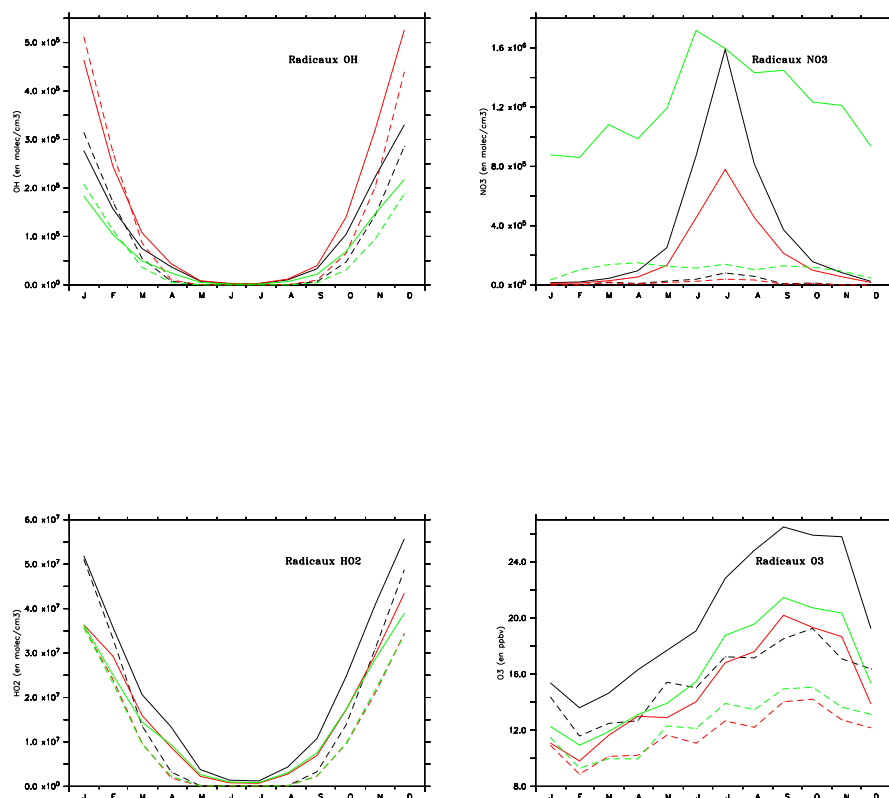


FIG. 4.2: Rapports de mélange des oxydants, à Dumont d'Urville (lignes) et Dome C (pointillés), pour un climat actuel (en noir) et pour un climat glaciaire (en vert, les premiers calculs ; en rouge, les concentrations corrigées).

La Figure 4.2 présente les concentrations en oxydants actuelles (en noir) et glaciaires (en rouge et vert), pour les stations de Dumont d'Urville (ligne continue) et Dome C (ligne en pointillés). Les courbes vertes représentent les oxydants tels qu'ils ont été calculés en 2003 et utilisés pour les premières simulations glaciaires publiées [Castebrunet *et al.*, 2006]. J'ai par la suite découvert des erreurs de codage qui sont corrigées sur les courbes rouges. L'impact de ces erreurs sur la chimie du soufre est négligeable ; cependant ces données ayant été utilisées dans une publication, elles sont présentées sur la Figure 4.2. Les courbes rouges représentent les concentrations d'oxydants au DMG corrigées et sont utilisées dans toutes les simulations présentées aux paragraphes 4.3 et 4.4.

A l'exception d'une publication [Karol *et al.*, 1995, qui ont fait une hypothèse très forte sur le gradient vertical de température], toutes les études publiées conduisent à des niveaux de OH augmentés de 10 à 30% au DMG par rapport à la période pré-industrielle. Malgré sa chimie complexe, OH semble donc être une espèce beaucoup plus stable que le méthane dont la concentration varie d'un facteur 2 entre les deux périodes. Á Dumont d'Urville et Dome C en été, les niveaux de OH au DMG sont supérieurs de 55% environ aux niveaux actuels. Cette augmentation résulte de la compensation de

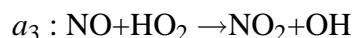
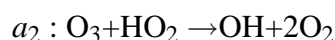
plusieurs effets :

- La baisse des niveaux d'ozone et surtout de la vapeur d'eau diminue la production d'OH.
- La baisse des concentrations en méthane et CO (essentiellement produit par oxydation du méthane aux hautes latitudes Sud) réduit la perte de OH.

En première approximation, le rapport $[HO_2]/[OH]$ peut s'exprimer simplement [Martinerie et al., 1995] par :

$$\frac{[HO_2]}{[OH]} = \frac{a_1 \cdot [CO]}{a_2 [O_3] + a_3 [NO]}$$

Les valeurs de a représentent les constantes cinétiques suivantes :



Si l'on néglige la réaction $(NO + HO_2)$ du fait des faibles niveaux de NO_x aux hautes latitudes, le rapport $[HO_2]/[OH]$ est approximativement proportionnel au rapport $[CO]/[O_3]$. Les niveaux de CO étaient fortement réduits au DMG en réponse à la forte diminution des concentrations en méthane alors que l'ozone a beaucoup moins varié. C'est pourquoi des niveaux de HO_2 sensiblement diminués sont observés au DMG.

L'ozone a une durée de vie beaucoup plus longue que OH et HO_2 et est sensible au transport (vertical et méridien). Aux hautes latitudes Sud, Martinerie et al. [1995] obtiennent une augmentation de l'ozone entre le DMG et la période pré-industrielle (essentiellement due à l'effet du méthane) suivie d'une diminution moins importante entre le pré-industriel et la période actuelle (l'effet du méthane est alors compensé par l'effet des CFCs sur l'ozone stratosphérique).

Nous avons vu que pour l'atmosphère actuelle, les concentrations les plus incertaines sont probablement celles de NO_3 (paragraphe 2.2.6.2). Les niveaux de NO_3 dans l'atmosphère dépendent de la chimie complexe des oxydes d'azote et du transport d'espèces "réservoir" à relativement longue durée de vie. Au DMG, l'absence de sources anthropiques de NO_x (très supérieures aux sources naturelles) a probablement conduit globalement à des niveaux de NO_x et NO_y fortement réduits. Avec l'approche simplifiée utilisée ici (équation 4.5), la baisse de NO_3 calculée pour le DMG en Antarctique reflète uniquement la baisse des niveaux d'ozone et la dépendance importante du coefficient k_a à la température.

Ces modifications des oxydants en climat glaciaire peuvent modifier l'oxydation des espèces soufrées. En été, du fait des concentrations plus importantes des radicaux OH, une oxydation plus rapide est possible. En revanche, l'effet des radicaux NO_3 qui prédominent pendant la nuit polaire, tend à rendre les processus d'oxydation moins efficaces. Les températures réduites au DMG ont également une influence sur les constantes cinétiques des réactions. Nous avons vu que les coefficients de branchement de certaines réactions du schéma d'oxydation du DMS sont très sensibles à la température

(chapitre 3, paragraphe 3.5.2).

4.3.2 Les recommandations de PMIP

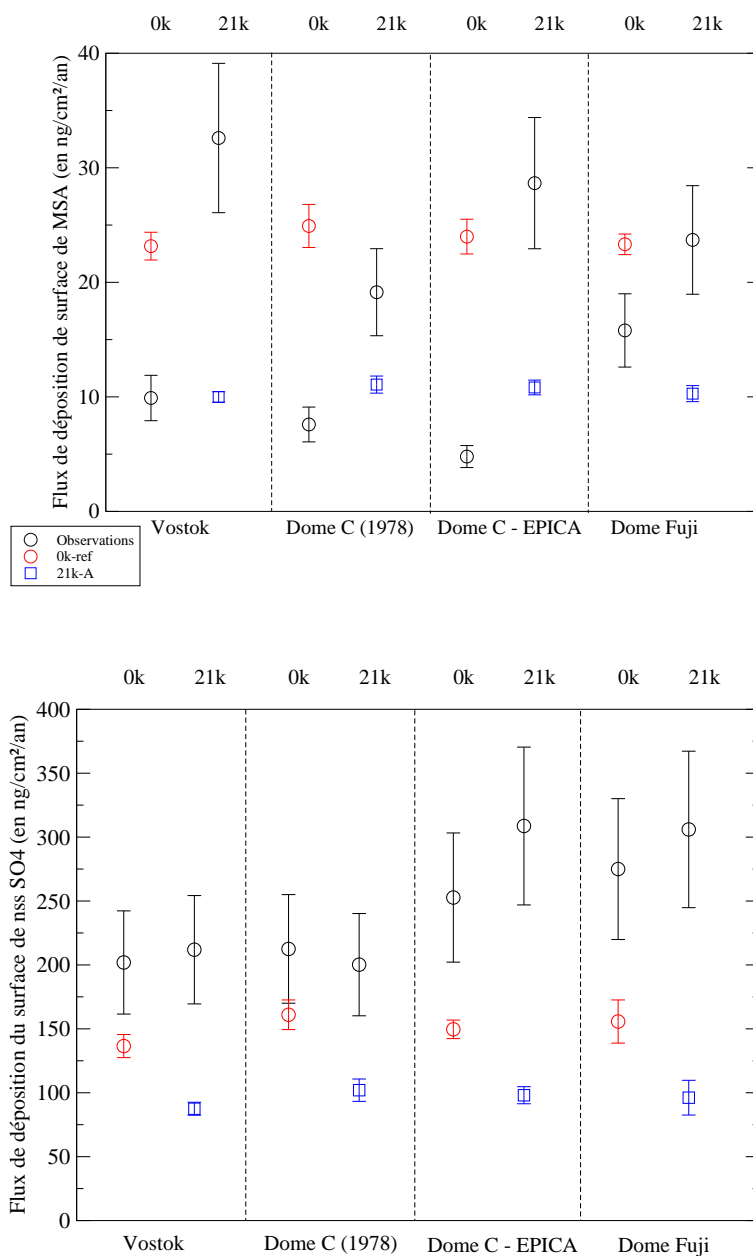


FIG. 4.3: Flux de dépôt de surface de MSA et nss SO₄ mesurés (cercles noirs) et simulés pour les sites de Vostok, Dome C (1978), Dome C - EPICA et Dome Fuji, pour un climat actuel (0k) et un climat glaciaire (21k). Les résultats des simulations 0k-ref et 21k-A sont représentés respectivement par des cercles rouges et des carrés bleus. Les incertitudes de mesures (barres noires) prennent en compte les incertitudes sur la concentration et l'accumulation. La variabilité interannuelle du modèle est représentée par les barres rouges et bleues.

Nos premières simulations ont été contraintes aux limites climatiques avec l'ensemble des recommandations de PMIP décrites au paragraphe 2.2.5. Les conditions limites à la surface des océans sont

donc celles de *CLIMAP* [1981]. Elles ont toutes conduit à des flux de dépôt de nss SO₄ et MSA significativement réduits au DMG, en contradiction avec les données expérimentales (voir paragraphe 4.1). La Figure 4.3 illustre ce type de comportement du modèle. La simulation 21k-A représentée a été contrainte par les conditions aux limites de *CLIMAP* [1981], des oxydants corrigés pour le DMG et le schéma chimique 2007. Le modèle sous-estime les flux de dépôt du MSA et de nss SO₄ au DMG d'un facteur 0,3 à 0,5. Ainsi, alors que pour le climat actuel un fort contraste marque la représentation des flux des deux aérosols soufrés (forte sur-estimation du MSA, sous-estimation du nss SO₄), une sous-estimation des deux espèces est obtenue pour le climat glaciaire. Le modèle représente donc mal les changements glaciaire-interglaciaire : si les flux de dépôt observés de nss SO₄ sont plus ou moins équivalents pour les climats actuel et glaciaire, le modèle calcule des flux plus faibles au DMG que pour un climat actuel. De même, le modèle simule des flux de dépôt du MSA réduits au DMG alors que les observations suggèrent des flux plus importants qu'aujourd'hui.

4.3.3 La couverture de glace de mer en climat glaciaire serait-elle mal représentée ?

Les conditions aux limites à la surface des océans de *CLIMAP* [1981] sont généralement utilisés pour les simulations de climat glaciaire et sont recommandées par PMIP. Cependant, plusieurs études s'accordent pour suggérer que cette représentation est discutable. En particulier, la couverture de glace de mer des hautes latitudes Sud est considérée comme trop importante [Beck *et al.*, 1992; Weinelt *et al.*, 1996; Crosta *et al.*, 1998, par exemple]. La reconstruction de *CLIMAP* [1981] est basée sur des données issues de carottes de sédiments marins, analysées avec les techniques disponibles à l'époque. Depuis, une forte évolution de ces techniques a conduit à une ré-évaluation de la couverture de glace de mer autour de l'Antarctique au DMG [Crosta *et al.*, 1998; Gersonde *et al.*, 2005]. La limite de la glace de mer a été initialement cartographiée [*CLIMAP*, 1981] par repérage de la limite entre sédiments riches et pauvres en diatomées. Les estimations récentes utilisent des méthodes du type "Modern Analog Method" basées sur la présence de plusieurs dizaines d'espèces dont l'abondance dans les sédiments récents est corrélée ou anti-corrélée avec la présence de glace de mer [Crosta *et al.*, 1998]. Les techniques de datation et de repérages du DMG ont également été ré-évaluées [Gersonde *et al.*, 2005].

La reconstruction la plus récente de la glace de mer au DMG a été réalisée dans le cadre du projet international MARGO (Multiproxy Approach for the Reconstruction of the Glacial Ocean Surface). Elle est basée sur une compilation de données récentes à partir de 122 carottes sédimentaires de l'Océan Austral [Gersonde *et al.*, 2005]. En accord avec Crosta *et al.* [1998], Gersonde *et al.* [2005] estiment que si la superficie de glace de mer du DMG en hiver était environ deux fois plus importante qu'aujourd'hui (en accord avec la représentation de *CLIMAP* [1981]), en été, elle était très similaire à son étendue actuelle. En revanche, *CLIMAP* [1981] diagnostique une superficie estivale de glace de mer au DMG 11 fois plus importante qu'aujourd'hui. Ces reconstructions récentes de la glace de mer

estivale au DMG restent cependant incertaines en raison du nombre limité de données disponibles. En effet, les assemblages de microfossiles sont mal préservés dans les zones couvertes de glace en permanence [Gersonde et al., 2005].

Dans un premier temps, une simulation (nommée 21k-GRL) a été réalisée afin d'évaluer l'impact d'un effet de couvercle glaciaire différent de celui de *CLIMAP* [1981] sur la chimie du soufre. Pour isoler cet effet, les conditions aux limites pour la simulation d'un climat glaciaire (présentées aux paragraphes 2.2.5 et 4.3.1) ont été conservées, y compris les conditions de surface des océans de *CLIMAP* [1981]. Cependant, l'effet de couvercle de la glace de mer sur les flux océan-atmosphère de DMS a été altéré afin de tendre vers une description proche de celle de Gersonde et al. [2005]. Les données de *CLIMAP* [1981] comme celles de Gersonde et al. [2005] n'indiquent que le maximum hivernal et le minimum estival de l'étendue de glace de mer. Une interpolation est donc nécessaire pour représenter son cycle saisonnier. L'effet de couvercle actuel (données issues de la simulation 0k-ref) a été appliqué en février et l'effet de couvercle glaciaire (données issues de la simulation 21k-A) a été appliqué en septembre. Une interpolation a été réalisée entre ces deux états afin de représenter l'effet de couvercle le reste de l'année. Les résultats de cette simulation sont discutés dans un article publié dans *Geophysical Research Letter* [Castebrunet et al., 2006], présenté ci-dessous. Les simulations présentées dans cet article ont été réalisées avec le schéma chimique 2004.

GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS, VOL. 33, L22711, doi :10.1029/2006GL027681, 2006

Le cycle du soufre au Dernier Maximum Glaciaire : comparaison de résultats de modèle avec les enregistrements des carottes de glace antarctiques

Sulfur cycle at Last Glacial Maximum : Model results versus Antarctic ice core data

H. Castebrunet, C. Genthon, et P. Martinerie

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement,
Saint Martin d'Hères, France

Résumé

Pour la première fois, un modèle de circulation générale atmosphérique couplé à un modèle de chimie du soufre est utilisé pour simuler les flux de déposition à la surface d'espèces soufrées au Dernier Maximum Glaciaire (DMG). Le DMS, émis par le phytoplancton, est la source majoritaire de soufre atmosphérique en Antarctique. Une fois dans l'atmosphère, il est oxydé en aérosols soufrés

que l'on mesure dans les carottes de glace. Ces enregistrements permettent de valider les variations glaciaire-interglaciaire du climat et de la chimie dans le modèle. Nos simulations du DMG testent l'effet d'une ré-évaluation récente de la couverture de glace de mer au DMG sur les sources de DMS et sur la déposition des aérosols soufrés. En contraignant le modèle avec des concentrations océaniques de DMS identiques à celles d'aujourd'hui, le modèle reproduit les flux de déposition de soufre glaciaires et actuels dans la glace. Ce résultat suggère que le changement climatique du DMG n'a pas un fort impact sur la production de DMS des régions océaniques à l'origine des aérosols se déposant sur le plateau Est antarctique.

1. Introduction

The Antarctic atmosphere is among the least polluted places on Earth [Arsene et al., 1999]. So far, no significant impact of man-made activities on the sulfur cycle has been detected in the lower troposphere at high-southern latitudes, as illustrated by the absence of a recent trend in sulfate concentrations in Antarctic snow pits and cores [Jourdain and Legrand, 2001]. Deep Antarctic ice cores provide information on the atmospheric environment of the remote past, including sulfur concentrations at the Last Glacial Maximum [Legrand et al., 1991 ; Udisti et al., 2004a]. The high southern latitudes thus offer a test-field to evaluate and understand the natural component of the atmospheric sulfur cycle in relation to climate variability and change.

Understanding this component implies a need to properly evaluate sulfur sources, transport and chemistry in the atmosphere, and finally deposition on the snow surface. Atmospheric General Circulation Models (AGCMs) have been used to simulate the Last Glacial Maximum (LGM) climate [Joussaume and Taylor, 1995] including for the Antarctic region [Krinner and Genthon, 1998]. Such study of an ice age helps characterize the ability of the models to reproduce and predict climate change. In turn, the AGCMs may be used to better interpret proxies of climate change such as dust, sea-salt and other impurities in ice cores [Andersen et al., 1998 ; Krinner and Genthon, 2003 ; Mahowald et al., 2006]. Here for the first time, we use an AGCM that includes a sulfur chemistry module to tentatively reproduce the observed present and LGM sulfur concentrations in Antarctic snow and ice cores.

The main source of natural sulfur in the Antarctic region is dimethylsulfide (DMS) emitted by oceanic phytoplankton. DMS is oxidized in the atmosphere into non-sea-salt sulfate (nss SO₄) and methanesulfonic acid (MSA) aerosols, which deposit on the ice. Thus, the model has to take into account DMS sources, atmospheric chemistry, transport and deposition. We use an updated version of the model evaluated by Cosme et al. [2002] for present-day climate. To run an ice age simulation, boundary conditions for both climate and chemistry are modified. However, because no ice age data are available to prescribe DMS concentrations in the ocean, the same data as for present-day climate are used for the LGM. DMS fluxes to the atmosphere are affected by changes in sea-ice coverage and atmospheric circulation though. The present study concentrates on model results from 2 different

representations of sea-ice coverage at the LGM, including a recent re-evaluation of the much used CLIMAP data [CLIMAP Project Members, 1981]. Ice core data from different sites on the Antarctic plateau (Vostok, the first Dome C and the EPICA Dome C sites) are used to validate and analyze model results.

2. Ice Core Data

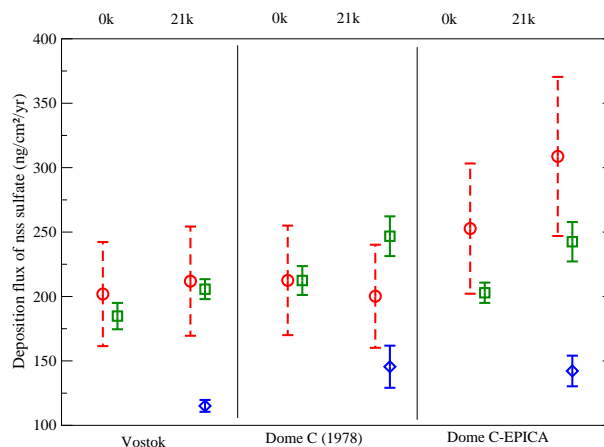


FIG. 4.4: Observed (red circles) and simulated (green squares and blue diamonds) deposition fluxes of nss SO_4 at Vostok, Dome C (1978) and EPICA-Dome C for present day (0 k) and LGM (21 k). Measurements uncertainties (red bars, taking into account uncertainties on both concentration and snow accumulation) and interannual variabilities of the model (green and blue bars) are represented. Simulations 21 k-CLIMAP (blue diamonds) and 21 k-testCG (green squares) allow to compare the LGM CLIMAP Project Members [1981] sea-ice lid effect with a test of reduced summer lid, as suggested by Crosta et al. [1998] and Gersonde et al. [2005].

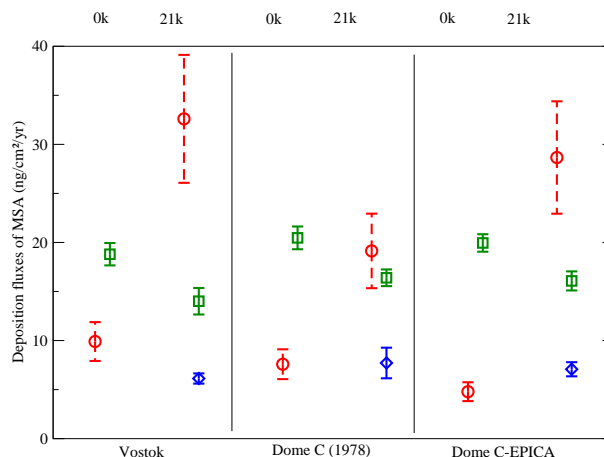


FIG. 4.5: Same as Figure 4.4, for MSA.

Deep ice cores reaching back in time to at least the LGM have been retrieved in various places in Antarctica. On the East Antarctic plateau, the Vostok, Dome C (1978 ice core) and recent EPICA-Dome C cores provide information on glacial-interglacial changes in sulfur species. Concentrations

of nss SO₄ and MSA are significantly higher at the LGM than in recent ice, with a larger increase for MSA [Legrand et al., 1991 ; Udisti et al., 2004a]. However, the rate of snow accumulation was lower at the LGM [Petit et al., 1999 ; Schwander et al., 2001]. Expressing ice core data in terms of surface deposition flux, which is the product between concentrations in ice and accumulation, allows us to correct for glacial-interglacial changes in the accumulation rate [Udisti et al., 2004b]. Deposition fluxes of nss SO₄ are slightly larger in the glacial than present-day climate, but in fact essentially similar [Wolff et al., 2006] in view of the measurement uncertainties (Figure 4.4, red circles). On the other hand, MSA deposition fluxes appear much larger, between 2.5 and 5.6 times higher during an ice age (Figure 4.5, red circles). A differential response of MSA and nss SO₄ to climate change may be interpreted as a differential response of atmospheric S oxidation pathways [Legrand et al., 1991]. Very large glacial-interglacial contrasts in MSA have been widely quoted in the past as evidence of increased marine biogenic activity in the Southern Ocean during glacial periods [Wolff et al., 2006], in spite of no similar change for nss SO₄. In fact, there is increasing evidence that, under present-day conditions, MSA is not well preserved in snow and ice after deposition [Wagnon et al., 1999 ; Pasteur and Mulvaney, 2000 ; Weller et al., 2004]. In glacial periods, much more particulate material like mineral dust is present in atmosphere and snow [Wolff et al., 2006]. Higher glacial concentration of MSA in snow probably reflects a better fixation of the MS⁻ ion on this particulate material or an altered deposition mechanism, rather than an increase in DMS production or a major change in atmospheric chemistry [Wolff et al., 2006]. Until processes of attachment on particles, deposition and post-deposition are better understood, MSA in ice cannot be considered as a good and reliable indicator of glacial-interglacial changes, compared to the simpler nss SO₄.

3. Model Description

We use the most recent version of the LMD (Laboratoire de Météorologie Dynamique) AGCM, called LMD4-ZT [Hourdin et al., 2006]. The grid here has 96 longitude x 72 latitude points and 19 vertical levels described with a hybrid α -pressure coordinate. The first level is centered at around 12 m above the ground. The grid is stretched, leading to a resolution of ~ 100 km in both latitude and longitude [Krinner et al., 1997] over Antarctica. The original sulfur scheme, including emissions, chemistry and deposition, is described in detail by Boucher et al. [2002] and Cosme et al. [2002]. Oceanic concentrations of DMS are prescribed [Kettle et al., 1999] and ocean to atmosphere fluxes are calculated using the parameterization of Liss and Merlivat [1986]. Furthermore, the calculated fluxes are weighted by the fraction of the ocean free of sea-ice, to take into account the lid-effect of sea-ice. DMS is oxidized through various chemical pathways and finally converted into end cycle species, MSA and nss SO₄ aerosols. All species are transported and undergo dry and wet deposition. Prescribed fields from a 3D atmospheric chemistry model (IMAGES [Müller and Brasseur, 1995]) are used for photodissociation rates of hydrogen peroxide (H₂O₂) and oxidant concentrations (hydroxyl OH, hydroperoxyl HO₂, nitrate NO₃ radicals and ozone O₃). A comprehensive evaluation and validation of the model for present-day climate in the mid- and high-southern latitudes was carried out

by Cosme et al. [2002]. The updated version used here yields results very similar to those reported by Cosme et al. [2002].

To simulate the ice age atmospheric circulation, we use modified boundary conditions as recommended by the Paleoclimate Modeling Intercomparison Project (PMIP) [Joussaume and Taylor, 1995]. Modified parameters are : the glacial topography [Peltier, 1994], sea surface temperatures and sea-ice coverage [CLIMAP Project Members, 1981], albedo and roughness derived from Crowley's vegetation [Crowley, 1995], ice core CO₂ concentration, and astronomical parameters. The Antarctic LGM climate is reasonably well simulated to the extent of validation data availability (e.g. reduced temperature and precipitation). It is also consistent with LGM simulations by other models (see Krinner and Genthon [1998] for a previous version of the LMDZ model and also see Pollard and PMIP Participating Groups [2000]).

To our knowledge, it is the first time results of an AGCM including sulfur chemistry are reported for the LGM. Different geophysical parameters modify the sulfur cycle at the LGM compared to present-day. Possibly the least constrained one is the response of marine biology to climate change and its impact on oceanic DMS concentrations. In the absence of a marine proxy tracing past variations in DMS-emitting phytoplankton [Wolff et al., 2006], the same modern sea surface DMS concentration map is used for the LGM and present-day simulations [Kettle et al., 1999]. Sensitivity experiments testing the impact of a change in oceanic DMS concentrations (with spatial distributions unchanged) indicate that in spite of chemical non-linearities, the nss SO₄ deposition flux on the ice sheet is almost proportional to oceanic DMS. Therefore, to a first approximation, any mismatch between the simulated and ice-core deposition fluxes may be translated in terms of glacial-interglacial change in oceanic DMS concentration. By prescribing no change, we make the null hypothesis that climate does not affect oceanic DMS biology, at least in those regions that most directly affect sulfur deposition on the Antarctic plateau.

Results from a 2D (zonally averaged) atmospheric model [Martinerie et al., 1995] are used to alter the oxidants fields for the LGM. As Antarctica is broadly axially symmetric, the 2D approximation should not have a strong impact on the results. The zonal glacial-interglacial changes are thus projected as zonal-mean anomalies on the present-day 3D oxidant concentrations of our model. Sensitivity experiments have shown that the resulting glacial-interglacial changes in oxidants have a significant but not dominant impact on sulfur chemistry.

Ocean to atmosphere DMS fluxes depend on surface wind and sea-ice coverage. Through its lid-effect, sea-ice exerts a very strong constraint on DMS sources. Here, the lid effects of two representations of sea-ice coverage are compared. In the widely used LGM sea-ice representation [CLIMAP Project Members, 1981], the surface extent of sea-ice around Antarctica is about 10 times greater during the LGM than today in summer, and about 2 times greater in winter. Reconstruction, based

on more recent observations [Crosta et al., 1998 ; Gersonde et al., 2005] suggests increased sea-ice coverage during winter consistently with CLIMAP, but a summer sea-ice quite similar to present-day. The two options are tested here.

Six-year simulations were performed for present (0 k) and glacial (21 k) climate. The first year is used to spin up climate and tracer concentrations, and only the mean of the last 5 years is considered in the following discussion.

4. Results and Discussion

4.1. Model Results for Present-Day Climate

Model results (simulation 0 k) are compared with the Vostok, Dome C-1978 and Dome C-EPICA ice core measurements. The model reproduces present-day concentrations in ice and surface deposition fluxes of nss SO₄ at Vostok, Dome C (1978) and EPICA-Dome C (Figure 4.4, green squares). Note that model resolution prevents us from reproducing differences between Dome C (1978) and EPICA-Dome C, if real (they fall within experimental uncertainty limits). However, for MSA, the model greatly overestimates present-day concentrations in ice and deposition fluxes (Figure 4.5, green squares). Yet the modelled atmospheric concentrations of MSA in summer are underestimated at various sites in coastal Antarctica and subantarctic regions [Cosme et al., 2002]. This is probably the consequence of a missing process in the DMS to DMSO to MSA oxidation : the heterogeneous oxidation of DMSO into MSA [Jourdain and Legrand, 2001], which competes with the homogeneous reactions taken into account in the model [Cosme et al., 2002]. Because insufficient oxidation of DMSO results in missing MSA but a corresponding excess in DMSO, comparing the sum DMSO + MSA with observations allows to evaluate the branching and relative efficiency of DMS oxidation into nss SO₄ and MSA. This appears reasonably well accounted for in the model [Cosme et al., 2002]. In central Antarctica, modeled summer DMSO concentrations are at least a factor of 10 lower than MSA, thus the impact of the missing heterogeneous reaction should be negligible. Whereas several aspects of the model cannot be comprehensively verified because very few atmospheric observations are available in the Antarctic interior, the fact that nss SO₄ overall, and DMSO + MSA in coastal Antarctica, are fairly well reproduced suggests that the simulated deposition of MSA may be broadly correct. Thus, the model disagreement with ice core data may at least partially confirm a poor preservation of MSA in snow and ice as discussed in section 2. Therefore, the following discussion is mainly focused on nss SO₄. As the dominant product of DMS oxidation - deposition fluxes are about 10 times higher than those of MSA - nss SO₄ should be much less affected by uncertainties in the DMS oxidation scheme.

4.2. Model Results for Ice-Age Conditions

Under ice age conditions, and using the CLIMAP Project Members [1981] sea-ice extent to calculate ocean-atmosphere DMS fluxes (simulation 21 k-CLIMAP), the model strongly underestimates deposition fluxes of nss-SO₄ aerosols (Figure 4.4, blue diamonds). This is not fully unexpected as back transport studies have shown that much of the S that reaches the Antarctic plateau originates from the 50°–60° S latitude band [Cosme et al., 2005], and the sea-ice coverage at LGM extends way beyond these latitudes, even in summer according to CLIMAP. Indeed, DMS source regions retreat by as much as 1000 km compared to present day (Table 4.3). Part of the differential response of nss-SO₄ and MSA to climate change appears to be related to this source effect. Table 4.3 shows that in the model, DMS fluxes during glacial periods are strongly reduced at high latitudes. Even if changes in atmospheric circulation and chemistry also contribute to the model results, the sea-ice related source effect has the main impact. According to this simulation, assuming the CLIMAP sea-ice coverage, DMS concentrations in Surface Ocean should have been about a factor two higher during the LGM to counteract the sea-ice lid effect.

However, the CLIMAP reconstructions of LGM sea-ice extent around Antarctica date back to the early 1980s and are based on very few ocean sediment cores data [Crosta et al., 1998]. Recent reconstructions [Crosta et al., 1998; Gersonde et al., 2005] suggest that while the winter LGM sea-ice coverage was about 2 times larger than today, in broad agreement with CLIMAP, summer coverage was similar to today, in strong contrast with CLIMAP. To quantify the sea-ice cover/S relationship, the model was rerun (simulation 21 k-testCG) with the same LGM climate boundary conditions (thus the LGM atmospheric circulation is strictly the same as in the previous simulation), but the lid effect of sea-ice was altered so that DMS could escape in the atmosphere as if the summer sea-ice cover was the same as today. In winter, on the other hand, the full lid effect is retained. This experiment is meant to simply evaluate the impact of LGM reduced summer sea-ice coverage, as suggested by Crosta et al. [1998] and Gersonde et al. [2005]. It focuses on the consequence of the sea-ice lid effect on DMS sea-air fluxes. As expected, a very significant increase in S deposition on the plateau is obtained. This results from a strong increase in the DMS emission fluxes (Table 4.3) compared to 21 k-CLIMAP simulation. The model now reproduces correctly the observations of nss-SO₄ at Vostok and Dome C, within measurement uncertainties and model interannual variabilities (Figure 4.4, green squares). Again, the model can not realistically discriminate between Dome C (1978) and EPICA-Dome C and reproduce a significant difference between the two sites. MSA deposition is also very significantly increased (Figure 4.5, green squares), although still between 0.4 and 0.5 short of the ice core reports, but this may be due to unresolved deposition and preservation issues with MSA (section 2).

5. Conclusion

An AGCM was used for the first time to simulate the atmospheric sulfur cycle during an ice age. Of the 2 aerosol end-products of DMS oxidation recorded in ice cores, nss-SO₄ is the best indicator of glacial-interglacial S changes. The model disagreement with ice core MSA data seems to confirm

	DMS Flux During Summer/Winter, $\mu\text{mol/day/m}^2$		
	0k	21k-CLIMAP	21k-testCG
50°S-55°S	18.5/2.1	13.8/1.2	21.0/1.9
55°S-60°S	18.0/2.1	8.5/0.6	23.1/1.6
60°S-65°S	14.5/1.3	1.4/0.03	18.6/0.7
65°S-75°S	4.8/0.1	0/0	5.3/0.1

TAB. 4.3: *Ocean to Atmosphere Fluxes of DMS During Summer and Winter for the Three Simulations in Different Latitudes Bands. Higher DMS fluxes in summer for 21k-testCG than for 0k simulation mainly result from higher wind speeds.*

that deposition and post-deposition processes of MSA in snow and ice are not fully understood. The model successfully reproduces the present-day deposition flux of nss SO₄ in central Antarctica. Prescribing LGM sea-ice coverage according to PMIP recommendations [Joussaume and Taylor, 1995], the model cannot reproduce the observations unless the concentrations of DMS in the surface ocean are doubled compared to present. However, a recent re-evaluation of the LGM sea-ice suggests that in summer, its coverage and extension was hardly more important during LGM than today [Crosta et al., 1998; Gersonde et al., 2005]. In that case, the model reproduces the LGM ice core nss SO₄ (and the MSA within a factor of 2) without resorting to increasing DMS oceanic concentrations. Through its lid-effect on sea-air DMS fluxes, sea-ice thus exerts a major constrain on the atmospheric S cycle and its response to climate change. If both the model and the recent reconstructions of sea-ice coverage are correct, then the biology of DMS production in the high-southern latitude oceans shows little sensitivity to climate change, at least in the oceanic sector where nss SO₄ deposited in central East Antarctica originates from.

A biological forcing of climate has been postulated [Charlson et al., 1987] through the effects of temperature and sunlight on phytoplankton populations and DMS production. A feedback may result from DMS production and sea-air exchange affecting the cloud albedo through the abundance of aerosols, and thus cloud condensation nuclei. Whether such feedback thermo regulates or destabilizes climate is unknown. Ice core data have been used to tentatively demonstrate a response of oceanic DMS biology to climate [Legrand et al., 1991], mainly through the MSA data, but this is called into question by the model results we report here. Besides uncertainties in the modeled atmospheric circulation and chemistry, and in the interpretation of MSA ice core data, our simulations show that the sea-ice is the key factor that determines the response of Antarctic S to glacial-interglacial changes. To proceed further and refine these results, it is important to better constrain sea-ice at the LGM with additional proxies, in particular in the Pacific sector, and to improve the transfer functions used to retrieve perennial and seasonal information [Gersonde et al., 2005]. A modeling study of ocean biology at LGM could also bring additional constraint to the atmospheric S cycle, provided that adequate data are available for model validation.

Cette étude montre que l'effet de couvercle de la glace de mer sur les flux de DMS modifie sensiblement nos résultats. Une superficie de glace de mer moins importante en été entraîne une augmentation des concentrations en espèces soufrées dans l'atmosphère et des flux de dépôt de surface de MSA et de nss SO₄ plus importants. Le modèle peut ainsi reproduire l'absence de variation significative du nss SO₄ entre la période actuelle et le DMG, indiquée par les données. Ceci suggère une réponse faible de la biologie marine (niveaux de DMS dans l'océan) au changement climatique, au moins dans les secteurs océaniques d'où provient le nss SO₄ déposé sur le plateau antarctique.

4.3.4 La reconstruction d'un fichier de conditions aux limites de couverture de glace de mer

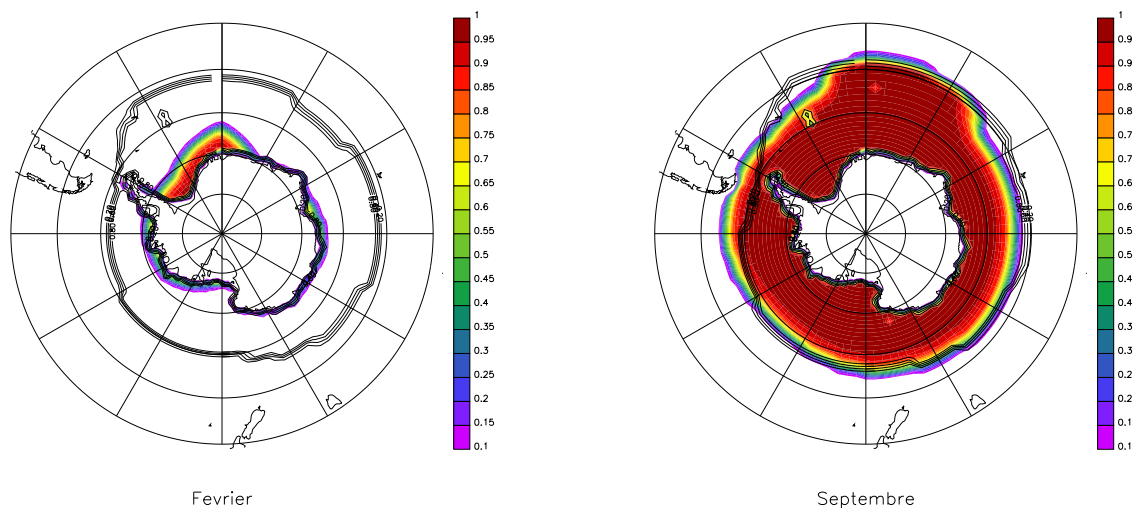


FIG. 4.6: Fractions de glace de mer reconstruites d'après Gersonde et al. [2005] pour le DMG, en février et en septembre. Afin d'apprécier les différences d'étendue de glace de mer entre les deux représentations, les courbes de niveau noires indiquent les fractions de glace de mer issues des données de CLIMAP [1981].

Gersonde et al. [2005] nous ont fourni leurs données d'extension maximale de la glace de mer en été et en hiver au DMG. Pour construire des conditions aux limites de couverture de glace de mer, une interpolation doit être réalisée afin d'obtenir des données mensuelles, et le fractionnement de la glace de mer doit être estimé. Dans le but d'utiliser une méthodologie cohérente avec celle utilisée pour les données de CLIMAP [1981] [Krinner et Genthon, 1998], j'ai travaillé avec G. Krinner sur cette estimation.

A partir des étendues mensuelles actuelles de la glace de mer australe, une courbe "type" du cycle annuel de glace de mer a été déterminée. Elle atteint lentement son maximum au printemps austral avant de tomber rapidement sur des valeurs hivernales faibles. Cette courbe a été transposée aux extensions

de la glace de mer au DMG, en étirant son amplitude de manière à coïncider avec le minimum et le maximum donnés par *Gersonde et al.* [2005]. La fraction de glace de mer à l'intérieur des limites ainsi définies a été paramétrée en fonction de la distance à la mer libre. Cette paramétrisation a été calée sur la distribution de la glace de mer actuelle issue des données SSM/I du NSIDC [*Fetterer et Knowles*, 2002, base de données mises à jour en 2006]. La meilleure relation simple entre la fraction de glace de mer f et la distance à la limite de la banquise d a été obtenue avec la fonction suivante [*G. Krinner*, communication personnelle] :

$$f = \frac{99 \cdot \tan(d/400)^4}{\pi/2}$$

Gersonde et al. [2005] fournissent également des données de températures de surface des mers en été. Le biais des données de températures de surface des mers *CLIMAP* [1981] peut avoir un impact significatif sur les circulations océanique et atmosphérique. Dans cette étude, les conditions de *CLIMAP* [1981] pour cette variable ont été conservées, et des tests de sensibilité sur l'impact du changement climatique sur la chimie du soufre ont été réalisés (paragraphe 4.4).

4.3.5 Résultats

4.3.5.1 Les flux de dépôt sur le plateau antarctique

Les résultats de *Castebrunet et al.* [2006] présentés au paragraphe 4.3.3 indiquent un bon accord entre les flux de dépôt du nss SO₄ calculés par le modèle, et les flux mesurés, compte tenu des incertitudes de mesure et de la variabilité inter-annuelle du modèle. Ce paragraphe décrit les résultats de nos simulations les plus récentes.

La simulation de référence pour un climat actuel (0k-ref) ne diffère de celle présentée dans *Castebrunet et al.* [2006] (appelée 0k-B dans le chapitre 3) que par le schéma chimique utilisé : "chimie 2007" au lieu de "chimie 2004". Nous avons vu au paragraphe 4.2 que la simulation 0k-ref conduit à une sous-estimation de la déposition du nss SO₄ sur le plateau antarctique.

En ce qui concerne les variations glaciaire-interglaciaire, pour le MSA (Figure 4.7), les résultats sont similaires à ceux de *Castebrunet et al.* [2006] : le modèle indique une diminution des flux de dépôt de MSA alors que les données suggèrent une augmentation de ces dépôts. En revanche, pour le nss SO₄, des flux de dépôt augmentés étaient obtenus au DMG (entre +11 et 19% selon les sites) dans l'article [*Castebrunet et al.*, 2006]. La simulation de référence 21k-ref montre par contre des flux légèrement diminués (de 16 à 22% selon les sites).

Pour le DMG, les simulations 21k-GRL [*Castebrunet et al.*, 2006] et 21k-ref (présentée ici) diffèrent en deux points :

- la simulation 21k-GRL utilise le schéma "chimie 2004" alors que la simulation 21k-ref utilise la "chimie 2007".
- la simulation 21k-GRL est contrainte par les conditions limites de glace de mer de *CLIMAP*

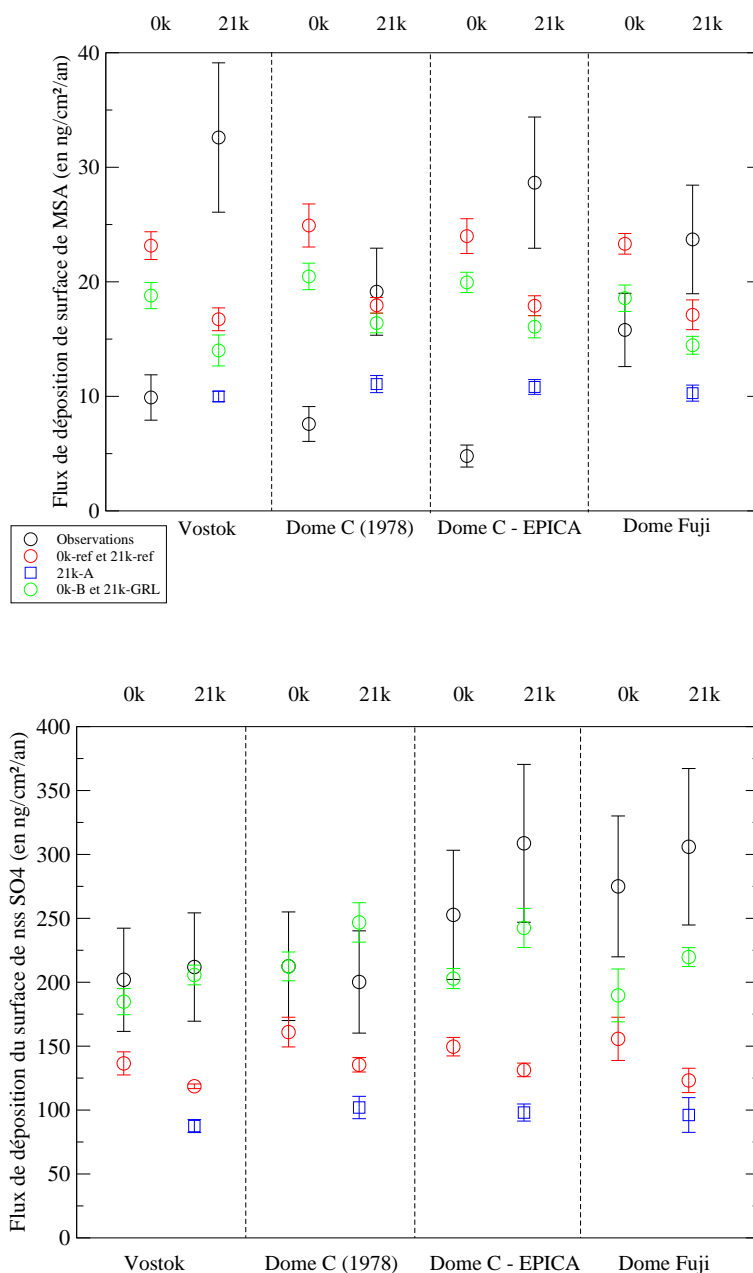


FIG. 4.7: Flux de dépôt de surface de MSA et du nss SO₄ mesurés sur le plateau antarctique (cercles noirs) et simulés pour les sites de Vostok, Dome C (1978 et EPICA) et Dome Fuji, pour un climat actuel (0k) et un climat glaciaire (21k). Les résultats des simulations 0k-ref et 21k-ref sont représentés par des cercles rouges, ceux de 0k-B et 21k-GRL par des cercles verts et ceux de 21k-A par des carrés bleus. Les incertitudes de mesures (barres noires, prenant en compte les incertitudes sur la concentration et l'accumulation) et la variabilité interannuelle du modèle (barres rouges et bleues) sont représentées.

[1981] et les flux de DMS sont calculés avec un effet de couvercle modifié (l'effet de couvercle actuel est appliqué en été). La simulation 21k-ref prend en compte les conditions aux limites de glace de mer de *Gersonde/Krinner* décrites au paragraphe précédent pour le calcul du climat comme pour celui des flux de DMS.

Une simulation intermédiaire en climat glaciaire a été réalisée, prenant en compte la "chimie 2004" et

les conditions aux limites de glace de mer de *Gersonde/Krinner*. Elle conduit à des valeurs intermédiaires de nss SO₄. Elles sont moins importantes (-20%) qu'avec la simulation 21k-GRL mais restent supérieurs de 32% à ceux de la simulation 21k-ref.

Ainsi, les modifications de la glace de mer et du schéma chimique contribuent toutes deux à la réduction des dépôts de nss SO₄ au DMG, la mise à jour du schéma chimique ayant l'effet le plus important. Les mises à jour réalisées n'induisent donc pas une meilleure représentation des flux de dépôt du nss SO₄, et les conclusions tirées des résultats de la simulation 21k-GRL (voir paragraphe 4.3.3) doivent être tempérées. Cependant, ces mises à jour, tant cinétiques que physiques étaient nécessaires et demeurent une avancée dans la simulation du cycle du soufre au DMG.

Nous avons vu que les incertitudes sur le schéma réactionnel du soufre (chapitre 3, paragraphe 3.5.2) comme sur la couverture de glace de mer au DMG (paragraphe 4.3.3) demeurent importantes. Ces résultats suggèrent que leur impact sur le cycle du soufre est lui aussi non négligeable.

La prise en compte des conditions aux limites de *Gersonde/Krinner* pour la glace de mer permet d'améliorer sensiblement la représentation des flux de dépôt des aérosols soufrés par rapport à la simulation 21k-A qui utilise les conditions aux limites de *CLIMAP* [1981]. La simulation 21k-ref conduit à des flux de dépôt du MSA et du nss SO₄ augmentés respectivement de 65% et de 35% par rapport à 21k-A. Ce changement de couverture de glace de mer a donc un impact plus important sur le MSA que sur le nss SO₄. La réduction de la couverture de glace de mer est responsable d'un effet de couvercle moindre sur les flux de DMS affectant de la même façon tous les produits d'oxydation du DMS. Cependant, elle entraîne également des modifications des champs de vent (et donc du transport des espèces) et de température (qui modifie l'oxydation du DMS), qui conduisent à une modification du ratio entre les concentrations en MSA et nss SO₄.

4.3.5.2 La saisonnalité du cycle du soufre au Dernier Maximum Glaciaire

A partir des simulations 0k-ref et 21k-ref, les variations glaciaire-interglaciaire du cycle saisonnier du soufre peuvent être analysées.

a) Variations géographiques et saisonnières du DMS

La Figure 4.8 présente les cycles saisonniers du DMS à Dumont d'Urville et à Dome C, pour les périodes actuelle et du DMG. La distribution spatiale des concentrations atmosphériques du DMS dépend directement de celle des flux océan-atmosphère de DMS, qui comme nous l'avons indiqué précédemment, dépendent des concentrations océaniques de DMS (identiques dans toutes les simulations), de la couverture de glace de mer et de paramètres météorologiques (vent et température).

D'après les résultats du modèle, actuellement, le cycle saisonnier à Dumont d'Urville est très différent de celui de Dome C. Les variations saisonnières du DMS au site côtier de Dumont d'Urville dépendent principalement des sources régionales de DMS. Le DMS étant émis principalement en

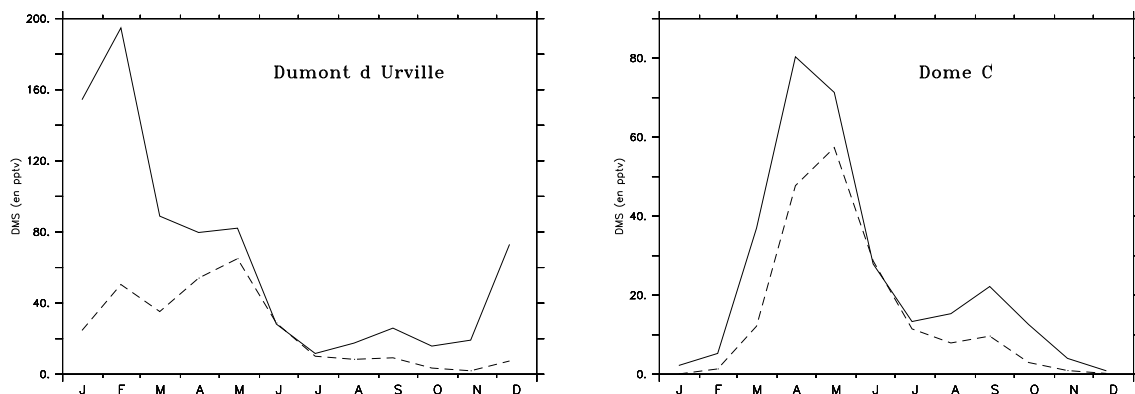


FIG. 4.8: Concentrations du DMS à la surface (en pptv) à Dumont d'Urville (à gauche) et à Dome C (à droite) pour les simulations 0k-ref (ligne continue) et 21k-ref (pointillés).

été, les teneurs estivales sont beaucoup plus importantes que les teneurs hivernales. L'absence du maximum estival ainsi que la présence d'un pic principal en avril et d'un pic secondaire en septembre à Dome C montrent qu'un autre facteur influe sur le cycle saisonnier du DMS à l'intérieur du continent. Ce facteur est l'effet combiné du transport (éloignement des sources) et de la capacité oxydante de l'atmosphère, qui supplante l'effet des sources (voir chapitre 3, paragraphe 3.5.2.1).

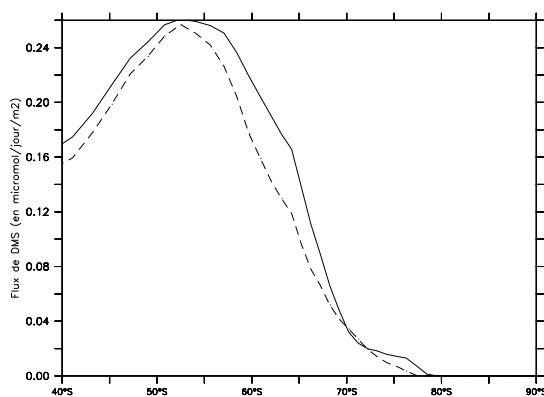


FIG. 4.9: Flux d'émission de DMS (en $\mu\text{mol}/\text{jour}/\text{m}^2$) en moyenne zonale pour les simulations 0k-ref (ligne continue) et 21k-ref (pointillés).

La Figure 4.8 montre que les concentrations en DMS au DMG sont en moyenne inférieures aux

concentrations actuelles, sauf au coeur de l'hiver où elles sont quasi-identiques aux niveaux actuels. L'allure des variations saisonnières à Dome C est peu modifiée avec néanmoins une amplitude moindre que pour le climat actuel : les pics de concentrations sont plus faibles et le pic d'avril est décalé en mai.

La diminution des concentrations en climat glaciaire est due principalement à l'éloignement des sources océaniques de DMS en raison d'une plus grande étendue de la glace de mer (augmentation de 40% en été et de 90% en hiver) et de la diminution induite des flux d'émission (diminution de 25% en moyenne sur l'année entre 60 et 90° Sud, voir Figure 4.9). *Cosme* [2002] a montré que si le cycle saisonnier actuel du DMS à Dumont d'Urville est fortement lié au flux d'émission local de DMS, à Dome C les variations saisonnières du DMS reflètent fortement les processus d'oxydation par OH et NO₃. L'éloignement des sources au DMG est donc probablement à l'origine d'une saisonnalité du DMS à Dumont d'Urville qui tend à ressembler à celle de Dome C.

La capacité oxydante atmosphérique, différente de l'actuelle, peut permettre d'expliquer en partie le fait que la diminution des concentrations de DMS au DMG est plus importante en été qu'en hiver. La concentration estivale plus élevée des radicaux OH au DMG se traduit par une consommation plus importante du DMS près des sources et donc par une concentration glaciaire estivale réduite aux plus hautes latitudes. A l'inverse, la concentration hivernale plus faible du NO₃ au DMG induit une moindre consommation du DMS près des sources et augmente son temps de vie, favorisant des teneurs plus importantes en hiver aux plus hautes latitudes, et compensant l'effet d'éloignement des sources.

b) Les aérosols : le nss SO₄ et le MSA

Les Figures 4.10 et 4.11 illustrent les cycles saisonniers du sulfate et du MSA à Dumont d'Urville et à Dome C.

Contrairement au DMS, les cycles saisonniers à Dumont d'Urville et à Dome C ont la même allure, avec un maximum en été. En effet, dans ce cas, les flux d'émission de DMS et la capacité oxydante de l'atmosphère ne sont pas en compétition puisque la capacité oxydante est un facteur de production des aérosols. Ainsi, les flux d'émissions de DMS et les concentrations en radicaux OH étant plus importants en été, on obtient un maximum estival de nss SO₄ et MSA pour les deux sites.

A Dumont d'Urville et à Dome C, les teneurs en nss SO₄ et MSA sont réduites au DMG en été (jusque -35% pour le nss SO₄ et jusque -50% pour le MSA). Comme pour le DMS, le pic de janvier est atténué.

La réduction des concentrations en aérosols soufrés au DMG en été est due à la diminution des flux d'émission du DMS et à l'éloignement de ses sources en raison d'une étendue plus vaste de glace de mer. En hiver, la similarité des concentrations glaciaires et actuelles de nss SO₄ et de MSA est cohérente avec la stabilité des concentrations de DMS.

Au DMG, les concentrations estivales de MSA sont réduites de façon plus importante que celles de nss SO₄. Ceci provient d'un effet de la diminution des températures au DMG (Figure 4.12). Des

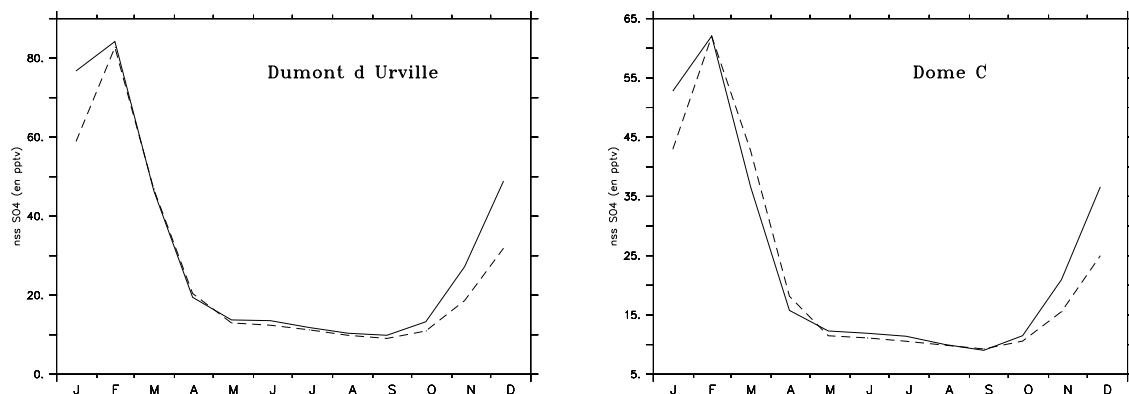


FIG. 4.10: Concentrations de surface de nss SO_4 (en pptv) à Dumont d'Urville (à gauche) et à Dome C (à droite) pour les simulations 0k-ref (ligne continue) et 21k-ref (pointillés).

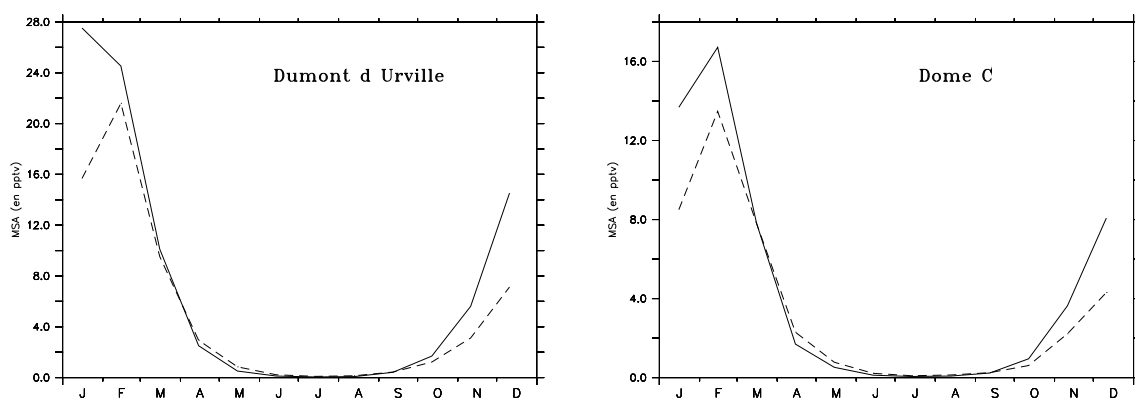


FIG. 4.11: Concentrations de surface de MSA (en pptv) à Dumont d'Urville (à gauche) et à Dome C (à droite) pour les simulations 0k-ref (ligne continue) et 21k-ref (pointillés).

températures plus basses favorise l'oxydation du DMS (voie d'addition) produisant du SO_2 (par l'intermédiaire de l'oxydation du DMSO) à l'origine du nss SO_4 , par rapport à la production de MSA.

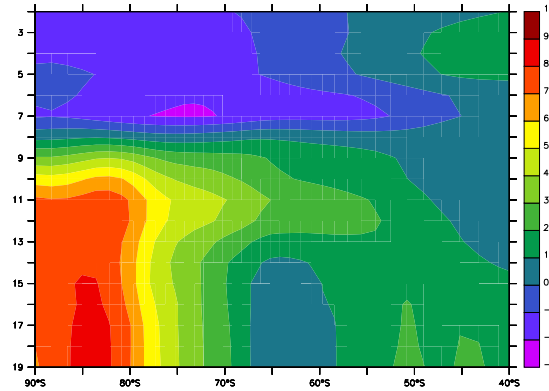


FIG. 4.12: Différence de température entre les simulations 0k-ref et 21k-ref. Rappelons que le sommet de la troposphère se situe environ au niveau 6 de l'échelle verticale de notre modèle.

4.4 Analyse de sensibilité du modèle

4.4.1 Présentation des simulations utilisées pour cette analyse de sensibilité

Six simulations de six ans vont être traitées dans ce paragraphe et sont présentées Tableau 4.4. De la même façon que pour les simulations pour le climat actuel, seuls les résultats des cinq dernières années de chaque simulation sont considérés par la suite. Ces simulations permettent de discuter la sensibilité du cycle du soufre à différents paramètres, supposés avoir une influence sur la chimie du soufre il y a 20 000 ans :

- Les conditions aux limites (CL) de glace de mer imposées au modèle.

Dans le modèle, elles jouent un rôle d'une part sur la circulation atmosphérique et la météorologie, et d'autre part directement sur les flux océan-atmosphère de DMS par effet de couvercle. Il est possible de dissocier dans le modèle l'effet de couvercle de glace de mer de l'effet sur la circulation atmosphérique et la météorologie.

En effet, les flux de DMS entre l'océan et l'atmosphère sont paramétrisés en fonction de la surface de glace de mer (effet de couvercle). Pour les simulations 21k-ref, 21k-A, 21k-B et 21k-E (Tableau 4.4), l'effet de couvercle est calculé directement à partir des surfaces de glace de mer prescrites. En revanche, pour les simulations 21k-C et 21k-D, les calculs de flux de DMS sont réalisés indépendamment des conditions de glace de mer prescrites dans le modèle. Une climatologie de glace de mer différente est utilisée dans le but de tester l'impact de l'effet de couvercle seul sur le cycle du soufre. Différentes représentations de glace de mer ont été utilisées pour le calcul des flux : celle du PCMDI [Taylor *et al.*, 2000] pour le climat actuel (effet de couvercle appelé "actuel"), celle de CLI-

MAP [1981] (effet de couvercle "climap") et celle de *Gersonde/Krinner* (effet de couvercle appelé "gersonde/krinner"). Par exemple, la simulation 21k-C prend en compte les conditions aux limites de glace de mer de *Gersonde/Krinner*, mais les flux de DMS sont calculés avec un effet de couvercle "actuel", soit en prenant en compte une couverture de glace de mer actuelle. L'intérêt des simulations 21k-C et 21k-D est de dissocier l'impact de la glace de mer sur la circulation atmosphérique et le climat, de son impact sur les émissions de DMS dans l'atmosphère.

- Les oxydants.

Les simulations 21k-ref et 21k-E ne diffèrent que par les champs d'oxydants utilisés : champs glaciaires et champs actuels respectivement. La comparaison des résultats de ces deux simulations permet d'isoler l'effet du changement des champs d'oxydants.

Le cycle du soufre dépend d'autres paramètres plus difficiles à isoler sous forme de simulation test. Il dépend en particulier des vents (transport des espèces chimiques) et de la température (constantes de réaction et coefficients de branchements).

Simulations	Conditions limites de glace de mer	Effet de couvercle	Oxydants
21k-ref	<i>Gersonde/Krinner</i>	gersonde/krinner	glaciaire
21k-A	CLIMAP [1981]	climap	glaciaire
21k-B	PCMDI [<i>Taylor et al.</i> , 2000]	actuel	glaciaire
21k-C	<i>Gersonde/Krinner</i>	actuel	glaciaire
21k-D	PCMDI [<i>Taylor et al.</i> , 2000]	gersonde/krinner	glaciaire
21k-E	<i>Gersonde/Krinner</i>	gersonde/krinner	actuel

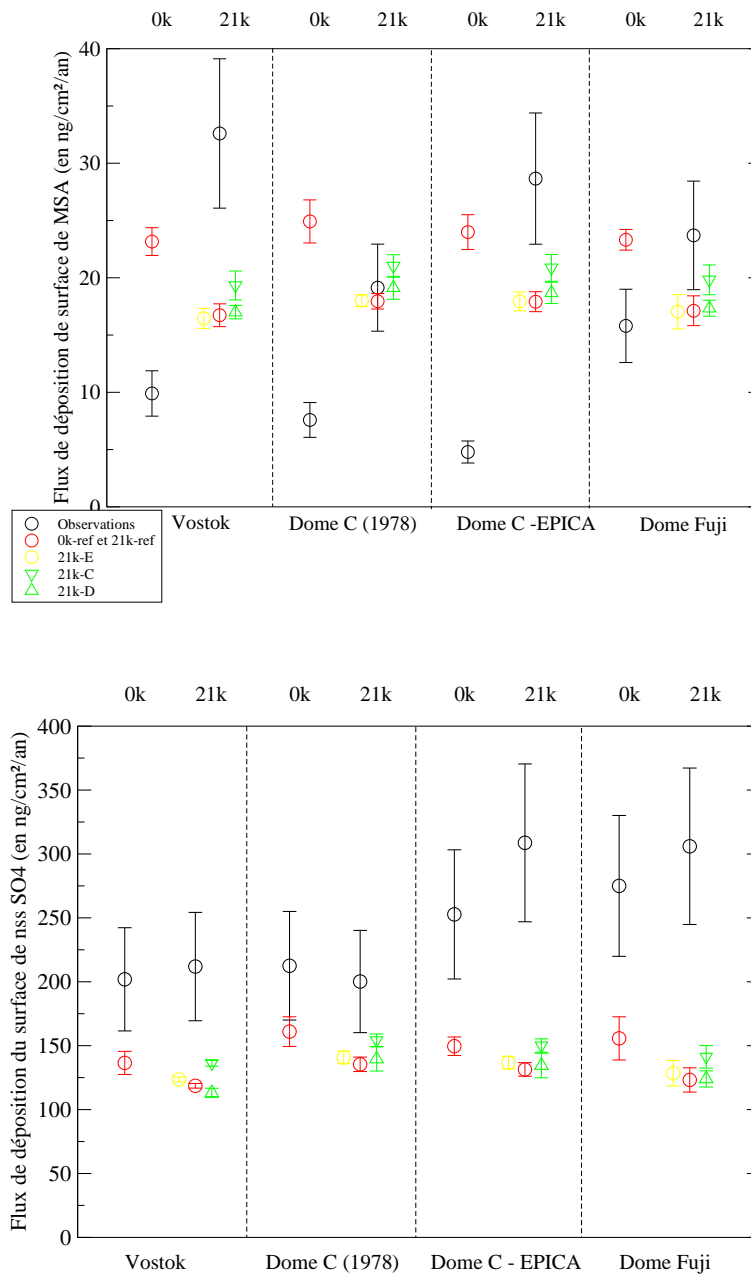
TAB. 4.4: Présentation des simulations tests pour un climat glaciaire. Elles diffèrent de par : les conditions limites de couverture de glace de mer ; l'effet de couvercle de la glace de mer sur les flux océan-atmosphère de DMS ; les concentrations prescrites pour les oxydants.

4.4.2 Résultats et discussion

La Figure 4.13 présente les flux de dépôt du MSA et du nss SO₄ calculés pour l'ensemble des simulations. Elle permet d'obtenir une vue d'ensemble des résultats des simulations et des données d'observation.

4.4.2.1 Impact global de la couverture de glace de mer sur la chimie du soufre

Les simulations 21k-ref, 21k-A et 21k-B diffèrent de par les conditions aux limites (CL) de glace de mer qui leur ont été appliquées (respectivement, les CL de *Gersonde/Krinner*, les CL de CLIMAP [1981] et les CL actuelles du PCMDI). Pour ces simulations, l'effet de couvercle est calculé avec la



Le Tableau 4.5 présente les extrema de superficie de ces différentes représentations de glace de mer, en été et en hiver.

Simulations	21k-ref	21k-A	21k-B
Couverture de glace de mer	âge glaciaire	âge glaciaire	actuelle
	(Gersonde/Krinner)	CLIMAP [1981]	PCMDI
Été	3 530 000	28 200 000	2 530 000
Hiver	31 000 000	34 000 000	14 700 000

TAB. 4.5: Superficie de glace de mer (en km²)

Les aérosols soufrés ont une réponse beaucoup moins forte au fait d'utiliser la glace de mer actuelle (faibles différences entre 21k-ref et 21k-A) qu'au fait d'utiliser la glace de mer de *CLIMAP* [1981]. Or le Tableau 4.5 indique que les étendues de glace de mer *Gersonde/Krinner* et actuelle sont surtout différentes en hiver, alors que les étendues de *Gersonde/Krinner* et *CLIMAP* [1981] sont surtout différentes en été. Ceci indique que les aérosols soufrés sont essentiellement sensibles à la couverture de glace de mer estivale. Ce résultat est cohérent avec les variations saisonnières du MSA et de nss SO₄ sur le plateau antarctique : les concentrations atmosphériques en aérosols soufrés sont beaucoup plus fortes en été qu'en hiver.

Ces résultats témoignent du fort impact de la couverture de glace de mer sur les flux de dépôt des aérosols soufrés. La couverture de glace de mer influe de façon directe et indirecte sur les flux de dépôt :

- de façon directe : l'effet de couvercle sur les flux de DMS.
- de façon indirecte, *via* la circulation atmosphérique et la température.

Les tests présentés ci-dessous permettent d'isoler ces deux effets. L'effet de couvercle sur les flux de DMS est testé à l'aide de simulations "hybrides" (21k-C et 21k-D).

a) Impact de la glace de mer sur la circulation atmosphérique

La glace de mer joue potentiellement un rôle important sur le climat des hautes latitudes Sud. L'océan, recouvert par la glace de mer, induit des températures atmosphériques plus froides que l'océan libre de glace. Ces variations de température sont à l'origine de variations des vitesses d'oxydation des composés soufrés. La relation entre la température et les constantes de vitesse des réactions d'oxydation du soufre a été discutée au chapitre 3. L'impact de la glace de mer sur la température à la surface de l'océan peut également perturber les vents de surface, qui jouent un rôle majeur sur les flux océan-atmosphère de DMS.

La comparaison des résultats des simulations 21k-ref et 21k-D (CL actuelles du PCMDI et effet de couvercle "gersonde/krinner" pour le calcul des flux de DMS) a été réalisée. Les simulations ne diffèrent que par la couverture de glace de mer utilisée comme conditions aux limites pour le climat. La

Figure 4.13 montre que les flux de dépôt de nss SO_4 et MSA sont pratiquement identiques pour les deux simulations (variations inférieures à 4%).

Les modifications des variables climatiques liées au changement de glace de mer entre 21k-ref et 21k-D restent très faibles. En effet, les flux océan-atmosphère de DMS sont très peu perturbés par les changements des conditions aux limites de glace de mer (augmentation de moins de 6% en moyenne sur l'année et entre 40 et 90° Sud). Cette variation est liée à une faible augmentation (d'environ 10%) des vents à 10 m entre 60 et 70° Sud. La superficie moindre de glace de mer pour la simulation 21k-D induit une augmentation moyenne zonale et annuelle des températures de 2-3°C au-dessus du continent et jusqu'à 7°C au-dessus des régions océaniques potentiellement recouvertes de glace de mer (Figure 4.14). Cette augmentation des températures atmosphériques entraîne une diminution (faible) de la vitesse d'oxydation du DMS qui se retrouve en quantité plus importante dans l'atmosphère. La Figure 4.15 illustre cette faible augmentation des concentrations de DMS (inférieure à 7% en moyenne), qui se situe principalement au niveau de la bordure de la glace de mer.

Le changement de couverture de glace de mer induit des modifications réduites des paramètres météorologiques pouvant potentiellement affecter le cycle du soufre. Cela confirme le fait que l'effet climatique de la glace de mer ait un impact très réduit sur le dépôt d'aérosols soufrés sur le plateau antarctique. Il faut cependant remarquer que les couplages réels entre glace de mer, climat et cycle du soufre peuvent être plus complexes :

- Le modèle ne prend pas en compte le changement de température à la surface de l'océan induit par un déplacement de la couverture de glace de mer.
- L'impact de la glace de mer sur la biologie marine (en particulier les efflorescences phytoplanktoniques à sa bordure) n'est pas non plus pris en compte.

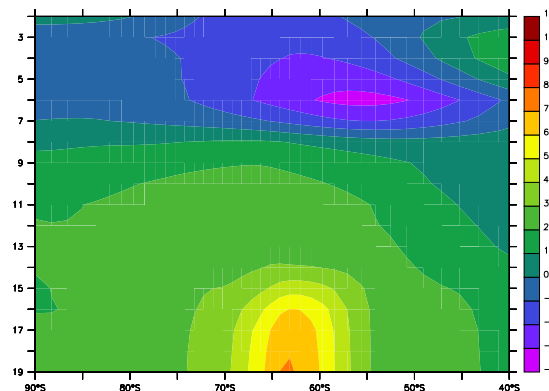


FIG. 4.14: Différences de températures atmosphériques entre les simulations 21k-D et 21k-ref.

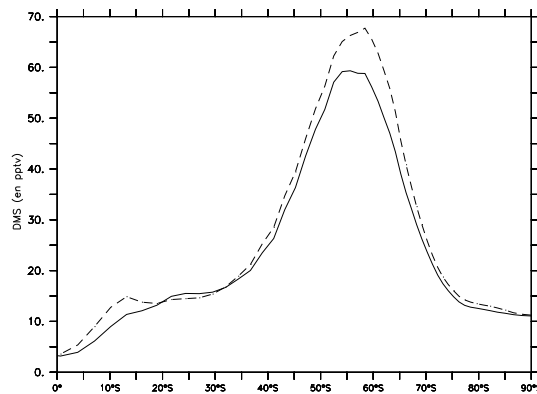


FIG. 4.15: Rapports de mélange de DMS (en pptv) en moyenne zonale et annuelle simulés par 21k-ref (ligne continue) et 21k-D (ligne en pointillés).

b) L'effet de couvercle

La simulation 21k-C est contrainte climatiquement par les CL de glace de mer de *Gersonde/Krinner*. En revanche, les flux de DMS entre l'océan et l'atmosphère sont calculés avec les fractions de mailles océaniques recouvertes par la glace de mer actuelle, soit avec un effet de couvercle "actuel". La comparaison entre les résultats des simulations 21k-ref et 21k-C a été réalisée ; elles ne diffèrent que par l'effet de couvercle appliqué au calcul des flux de DMS.

L'effet de couvercle "actuel" (simulation 21k-C) entraîne une augmentation assez faible des flux de dépôt de nss SO_4 (+14-15%) et de MSA (+16-17%) par rapport à 21k-ref (effet de couvercle "gersonde/krinner"). Les flux de MSA restent plus proches de leurs niveaux glaciaires (21k-ref) que de leurs niveaux actuels (0k-ref).

Ces résultats confirment la tendance observée précédemment par comparaison des simulations 21k-ref, 21k-A et 21k-B : cet effet de couvercle est plus important pour le MSA que pour le nss SO_4 . Le MSA se montre donc plus sensible au rapprochement des sources de DMS (cas de la simulation 21k-C). Les étendues de glace de mer actuelle et de *Gersonde/Krinner* sont très différentes, essentiellement en hiver. Ceci explique l'impact relativement faible de l'éloignement des sources sur les flux de dépôt des espèces soufrées sur le plateau antarctique. En effet, leurs concentrations atmosphériques en hiver sont très faibles et leurs dépôts ont donc lieu principalement en été.

Une autre simulation test de l'effet de couvercle de la glace de mer a été réalisée et présentée par *Castebrunet et al.* [2006]. Le modèle était cette fois contraint par les conditions aux limites de *CLIMAP* [1981] et le test d'effet de couvercle a été effectué avec la glace de mer actuelle en été (voir paragraphe 4.3.3). Cette diminution d'effet de couvercle en été a entraîné une augmentation importante des flux de dépôt du MSA (+115-127%) et du nss SO_4 (+70-80%) et ainsi une réduction très

forte des différences glaciaire-interglaciaire pour les flux de dépôt de MSA et nss SO₄ sur le plateau antarctique.

Les résultats de ces deux tests montrent donc que l'impact de l'effet de couvercle de la glace de mer sur les flux de DMS joue un rôle primordial sur les flux de dépôt d'espèces soufrées sur le plateau antarctique. Les résultats sont beaucoup plus sensibles à un changement de la glace de mer d'été qu'à un changement hivernal.

4.4.2.2 Les oxydants

La Figure 4.13 montre que la prise en compte de concentrations glaciaires des oxydants modifie très peu les flux de dépôt de surface du MSA (variations de moins de 1%) et du nss SO₄ (diminution de 4%). Ainsi, bien que les concentrations des oxydants aient été significativement modifiées (Figure 4.2, paragraphe 4.3.1.2), leur impact sur les variations glaciaire-interglaciaire des flux de dépôt des aérosols soufrés est faible. Entre 60 et 90° Sud, le passage des concentrations actuelles (simulation 21k-E) à des concentrations glaciaires d'oxydants (simulation 21k-ref) entraîne une augmentation de 30% de la vitesse d'oxydation du DMS en été, et une diminution de 10% en hiver. L'augmentation estivale est liée aux concentrations accrues en radicaux OH au DMG et la diminution hivernale est due aux teneurs réduites de NO₃. En moyenne sur l'année, la vitesse d'oxydation du DMS par les radicaux NO₃ étant lente, la vitesse de disparition du DMS est plus importante pour la simulation 21k-ref que pour la simulation 21k-E. Les oxydants glaciaires sont donc à l'origine d'un temps de vie du DMS plus court, ce qui explique la légère diminution des flux de dépôt de produits d'oxydation de fin de chaîne au centre du plateau antarctique. Cependant, cet effet est minime car les concentrations en DMS très faibles en été sur le plateau antarctique (Figure 4.8) montrent qu'il a été presque totalement oxydé au cours de son transport quelle que soient les conditions climatiques. Le faible impact des champs d'oxydants sur le MSA montre également que leur effet est insuffisant pour modifier significativement le rapport entre les voies réactionnelles menant au MSA et au nss SO₄.

L'effet des oxydants est donc beaucoup plus faible que celui du changement de schéma chimique du soufre (voir paragraphe 4.3.5.1).

4.5 Conclusion du quatrième chapitre

La représentation de la déposition des aérosols soufrés sur le plateau antarctique est fortement influencée par la superficie de la couverture de glace de mer. L'effet des changements de glace de mer sur la circulation atmosphérique et le climat est faible. L'impact de la glace de mer en tant que couvercle sur les émissions de DMS est nettement plus important. Les émissions de DMS ayant lieu majoritairement en été, le cycle du soufre est très sensible à l'effet de couvercle estival.

La superficie de la glace de mer de *CLIMAP* [1981] pour le DMG est si importante, en particulier en été, qu'elle induit la simulation de très faibles flux de dépôt de surface en aérosols soufrés par

rapport aux flux observés. Des travaux récents [Gersonde *et al.*, 2005] proposent une couverture de glace de mer plus modeste, légèrement supérieure à son étendue actuelle en été et environ deux fois plus importante en hiver. L'utilisation de cette représentation (Gersonde/Krinner) entraîne des flux de dépôt de surface de nss SO₄ plus importants et beaucoup plus proches des valeurs observées, au vu des incertitudes de mesure et de la variabilité inter-annuelle du modèle. Cependant, les flux de dépôt de nss SO₄ sur le plateau antarctique demeurent sous-estimés pour le DMG. Plusieurs sources d'incertitudes majeures peuvent être à l'origine de ce biais :

- Les processus de dépôt sont encore mal connus aujourd'hui. Les simulations pour le climat actuel sur-estiment les flux de dépôt de MSA et sous-estiment les flux de dépôt de nss SO₄. Nous avons vu que la paramétrisation du dépôt sec et du lessivage est très grossière et très peu documentée. Une amélioration de la représentation de ces processus serait bénéfique pour la description du cycle du soufre mais également pour la représentation du climat polaire.
- Nous avons vu au chapitre 3 que la représentation de la chimie du DMS était source d'incertitude, tant au niveau des processus d'oxydation que des constantes de réaction ou de la dépendance de ces dernières et des coefficients de branchement à la température.
- En ce qui concerne spécifiquement le MSA, les mesures de cette espèce dans la neige et la glace sont soumises à des incertitudes à cause de phénomènes de dépôt réversibles ou de post-dépôt. Il n'est, à l'heure actuelle, pas aisé d'utiliser cette espèce en tant que proxy des variations atmosphériques glaciaire-interglaciaire tant que ces processus ne seront pas clairement connus.

L'étude des changements glaciaire-interglaciaire de la saisonnalité des espèces soufrées permet d'énoncer un certain nombre de remarques :

- D'après le modèle, pour des concentrations océaniques de DMS inchangées entre les simulations pour un climat actuel et glaciaire, les concentrations atmosphériques en DMS, MSA et nss SO₄ étaient plus faibles au DMG, notamment en été, du fait de l'éloignement des sources de DMS en raison de l'augmentation de la surface de glace de mer.
- L'amplitude réduite des cycles saisonniers au DMG peut être expliquée par la capacité oxydante de l'atmosphère. Si la prise en compte de concentrations glaciaires en oxydants n'a qu'un impact extrêmement réduit sur les flux de dépôt de surface de nss SO₄ sur le plateau antarctique, elle influe sur la saisonnalité des espèces soufrées atmosphériques, en particulier le DMS. Ainsi, les niveaux de radicaux OH plus élevés favorisent la consommation du DMS plus près des sources en été et donc des concentrations faibles en DMS aux plus hautes latitudes. A l'inverse, en hiver, la réduction des radicaux NO₃ favorise l'augmentation du temps de vie et donc du transport du DMS vers les plus hautes latitudes, compensant l'effet d'éloignement des sources.

Les flux de dépôt de nss SO₄ observés sont un peu plus importants au DMG qu'aujourd'hui, alors que les flux glaciaires obtenus avec notre simulation de référence sont un peu plus faibles que ceux calculés pour l'actuel. Cependant, le modèle représente bien une stabilité relative des flux de dépôt de nss SO₄ dans le temps, entre périodes glaciaire et interglaciaire. Ces résultats concordent avec les ob-

servations de *Legrand et al.* [1991]; *Udisti et al.* [2004]; *Watanabe et al.* [2003a]; *Wolff et al.* [2006]. Les concentrations océaniques de DMS ont été prescrites de la même façon pour le climat actuel et le climat du DMG. Cette étude de modélisation ne semble pas confirmer l'hypothèse CLAW : avec des concentrations océaniques glaciaires de DMS identiques à celles d'aujourd'hui, on reproduit la quasi-stabilité glaciaire-interglaciaire des flux de dépôt de nss SO₄ sur le plateau Est antarctique.

Les quantités de nss SO₄ arrivant sur le plateau dépendent de la production océanique de DMS, du transport et de la chimie. Cette quasi stabilité des flux de dépôt de nss SO₄ sur le plateau Est antarctique peut donc être expliquée soit par une invariance glaciaire-interglaciaire de ces processus, ou tout au moins des processus dominants, soit par des variations glaciaire-interglaciaire de ces processus qui se compensent [*Wolff et al.*, 2006]. L'analyse faite des changements glaciaire-interglaciaire de différents paramètres déterminant les concentrations atmosphériques en espèces soufrées calculées par le modèle, montre que seul l'effet de couverture de la glace de mer estivale a un impact important sur les flux de dépôt annuels de nss SO₄. Or, la représentation de la superficie de glace de mer d'été varie peu entre le DMG et aujourd'hui. Les résultats de modélisation semblent ainsi plus en accord avec l'hypothèse d'invariance glaciaire-interglaciaire des processus influant sur le cycle du soufre atmosphérique, tout au moins, au regard des résultats pour le nss SO₄, espèce produite de façon majoritaire par l'oxydation du DMS. Nous avons vu au chapitre 3 que la production de MSA était plus sensible aux effets de température que celle de nss SO₄. Cependant, les résultats du modèle pour cette espèce ne sont pas cohérents avec les données expérimentales. Des effets de dépôt réversible et de re-mobilisation post-dépôt peuvent biaiser la représentativité atmosphérique des mesures de MSA dans les carottes de glace. Par ailleurs, en raison de processus chimiques manquants ou mal quantifiés dans le modèle, ce produit secondaire de l'oxydation du DMS est plus difficile à simuler que le nss SO₄.

Chapitre 5

Conclusions générales et Perspectives

5.1 Conclusions générales

Ce travail a porté sur la simulation du cycle du soufre aux moyennes et hautes latitudes Sud, pour le climat actuel et le climat du Dernier Maximum Glaciaire, il y a environ 20 000 ans. Les aérosols soufrés sont reconnus comme agents de forçage climatique et l'hypothèse d'une rétroaction entre le climat et la production de soufre par le phytoplancton dans les océans a été formulée [Charlson *et al.*, 1987]. Afin de vérifier cette proposition, le cycle du soufre a été étudié aux moyennes et hautes latitudes Sud. Les sources anthropiques de soufre étant négligeables pour ces régions, il est possible d'évaluer la composante naturelle du soufre, dominée par les émissions océaniques de DMS. Dans le contexte actuel d'étude des changements climatiques et de ses impacts sur notre environnement, l'étude des changements passés du climat et de ses interactions avec la chimie du soufre permet de mieux comprendre et quantifier les mécanismes en jeu. Pour le climat actuel, des observations permettent d'évaluer les quantités d'espèces soufrées présentes dans l'atmosphère et déposées dans la neige de la calotte antarctique. Les données mesurées dans les carottes de glace antarctiques permettent, elles, d'obtenir des informations sur la composition chimique de l'atmosphère dans le passé et, en particulier, sur les quantités d'aérosols soufrés, notamment au Dernier Maximum Glaciaire. Ces données sont difficilement interprétables sans modélisation. L'utilisation d'un modèle de circulation atmosphérique permet de reconstruire la chimie, le transport, et la déposition des espèces soufrées.

Le modèle de circulation générale atmosphérique LMD-Z a été zoomé sur le continent antarctique et optimisé pour la représentation du climat antarctique pour la période actuelle et celle du Dernier Maximum Glaciaire [Krinner *et al.*, 1997; Krinner *et Genthon*, 1998]. Pour étudier le comportement des espèces soufrées dans l'atmosphère, ce modèle a été couplé avec un modèle de chimie troposphérique du cycle du soufre [Boucher *et al.*, 2002]. La représentation du cycle du soufre aux moyennes et hautes latitudes Sud a été validée pour le climat actuel [Cosme *et al.*, 2002]. Le modèle étant déjà opérationnel pour la simulation du climat glaciaire, nous nous sommes alors tout naturellement intéressés à simuler le cycle du soufre au Dernier Maximum Glaciaire et à l'évaluer par comparaison avec

les concentrations en aérosols soufrés mesurées dans les carottes de glace.

Au début de ma thèse, des travaux récents sur la cinétique de la chimie du soufre et la mise à disposition de la dernière version (version 4) du modèle LMD-Z m'ont permis de mettre à jour mes outils de travail. La version 4 de LMD-Z a tout d'abord été couplée avec le modèle de chimie troposphérique du soufre utilisé antérieurement, puis zoomée sur l'Antarctique. Une première étape de ce travail a été d'évaluer les variations des concentrations en espèces soufrées induites par le changement de version du modèle atmosphérique. Il est important de garder en mémoire qu'un changement de version influe sensiblement sur la représentation des concentrations des espèces chimiques soumises à la circulation atmosphérique du modèle. Puis, une mise à jour en deux étapes du schéma chimique du soufre a été réalisée, à partir des travaux expérimentaux les plus récents. La paramétrisation du dépôt a également été ajustée. Un test concernant l'oxydation du DMS par l'ozone a été effectué. L'ensemble de ces modifications entraîne des variations importantes des quantités et de la distribution spatiale et temporelle des espèces soufrées. Il ne remet pas en cause la cohérence des résultats de simulations avec les observations disponibles. Des incertitudes persistent néanmoins, tant au niveau de la chimie du DMS que de la représentation des processus de déposition des espèces soufrées. Elles sont d'autant plus importantes au centre du continent antarctique, où les observations, encore rares, permettent mal de contraindre le modèle. Cependant, le modèle représente bien les variations saisonnières des espèces soufrées au niveau des côtes antarctiques.

Pour le climat du Dernier Maximum Glaciaire, une représentation originale de la superficie de glace de mer a été implémentée dans le modèle pendant cette thèse. Elle permet d'obtenir une cohérence satisfaisante des résultats du modèle avec les enregistrements des carottes de glace. Les émissions océaniques de DMS sont très sensibles à la couverture de glace de mer, en particulier en été. Avec des concentrations océaniques en DMS identiques pour la période actuelle et le DMG, la quasi-stabilité des flux de déposition de nss SO_4 entre périodes glaciaire et interglaciaire sur le plateau Est antarctique est bien représentée par le modèle. L'analyse des changements glaciaire-interglaciaire de différents paramètres météorologiques calculés par le modèle suggère que cette quasi stabilité est liée à des variations glaciaire-interglaciaires faibles de ces processus (couverture de glace de mer, température, vents,...). Ainsi, les résultats du modèle suggèrent que les changements climatiques glaciaire-interglaciaire n'influent pas sur la production océanique de DMS, tout au moins pour les régions océaniques qui alimentent le plateau Est antarctique en espèces soufrées.

5.2 Perspectives

5.2.1 Un modèle plus complet de la chimie du soufre

Il est maintenant souhaitable de passer au modèle de chimie-transport LMDZ-INCA, développé au LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement) en collaboration avec les autres

laboratoires de l'IPSL (Institut Pierre et Simon Laplace). INCA (Interaction With Chemistry and Aerosols) est un modèle de chimie et d'aérosols qui a été couplé avec la version 4 de LMD-Z [Hauglustaine *et al.*, 2004]. LMDZ-INCA calcule de manière interactive la capacité oxydante de l'atmosphère, les émissions, le transport, les transformations photochimiques et les dépôts secs et humides des espèces chimiques et des aérosols. Le modèle calcule la distribution de l'ozone troposphérique et de ses précurseurs ainsi que des principaux gaz à effet de serre et de différents traceurs inertes qui permettent d'évaluer les processus de transport et physiques. Un travail a été initié (voir annexe C) pendant cette thèse mais je n'ai pas eu le temps d'aboutir à des résultats validés.

La modélisation de la chimie du soufre troposphérique nécessite de réduire les incertitudes sur la chimie du DMS aux moyennes et hautes latitudes Sud.

Si avec INCA, les concentrations en oxydants sont calculées interactivement et validées à l'échelle globale, des mesures *in-situ* de leurs concentrations pour notre région d'intérêt sont nécessaires pour contraindre le modèle. Elles sont prévues à Dome C pour O_3 , H_2O_2 , HOx dans le cadre du projet OPALE (Oxidant Production over Antarctica Land and its Export) qui sera soumis l'an prochain à l'Agence Nationale de la Recherche.

D'autre part, une source d'incertitude importante provient de l'oxydation du DMSO. Cette espèce est très sensible aux modifications du schéma chimique du soufre et ses produits de réactions. Deux réactions importantes manquent dans notre modèle de chimie et différentes études suggèrent un impact potentiellement fort de ces processus [Davis *et al.*, 1998; Barnes *et al.*, 2006] : la destruction du DMSO par OH en phase hétérogène, ainsi que la production du DMSO par oxydation du DMS par l'oxyde de brome BrO. L'intégration de la destruction hétérogène du DMSO dans un modèle nécessite des champs d'aérosols, qui pourront être disponibles dans le modèle de chimie-aérosols INCA. Ces champs nécessiteront alors d'être validés aux moyennes et hautes latitudes Sud. A Dome C, des profils verticaux d'aérosols soufrés (sur les premiers 45 m) pourraient être réalisés à brève échéance dans le cadre du programme d'observation CESOA. L'intégration de l'oxydation du DMS par BrO nécessite une modélisation complexe de la chimie de BrO dans la troposphère et une meilleure connaissance des teneurs en BrO dans l'atmosphère permettrait de la valider. Dans le cadre de CESOA, des mesures de BrO sont prévues dans les années à venir à Dumont d'Urville.

Les observations concernant les concentrations à la surface des espèces soufrées se multiplient et les premières mesures réalisées à Dome C commencent à voir le jour. Des mesures régulières permettront de contraindre la saisonnalité des espèces soufrées calculée par le modèle, sur le plateau antarctique. Leur modélisation nécessitera probablement la prise en compte de l'impact des interactions air-neige sur la capacité oxydante dans la couche limite de l'atmosphère antarctique.

Des études cinétiques supplémentaires seraient également souhaitables, en particulier afin de déterminer précisément les produits de la réaction d'oxydation du MSIA par OH, encore bien mal

connus, et de confirmer la dépendance à la température de k_2 , la constante de vitesse de la réaction d'oxydation du DMS par OH (par voie d'addition). Enfin, elles permettraient peut-être de découvrir un mécanisme susceptible de produire du MSA en l'absence de radicaux OH.

5.2.2 Les processus de dépôt

La paramétrisation des processus de dépôt a été modifiée suite à une comparaison avec des mesures de dépôt de MSA et de nss SO₄ faites essentiellement sur des ice-shelves ou en régions côtières. Cependant, ces processus sont encore mal représentés sur le plateau antarctique, où ils sont sous-estimés. En admettant que le dépôt au centre du continent antarctique soit essentiellement sec, une évaluation simple de la vitesse de dépôt sec des espèces soufrées peut être réalisée en mesurant simultanément les concentrations dans la neige de surface et dans l'atmosphère. En ce qui concerne le lessivage, une étude expérimentale adaptée consisterait à mesurer des concentrations d'espèces soufrées dans les précipitations simultanément aux profils verticaux dans l'atmosphère. Cela sera peut être possible sur les 45 premiers mètres, à Dome C, d'ici quelques années.

5.2.3 Les concentrations océaniques de DMS

La climatologie de *Kettle et al.* [1999] prescrite pour ce travail, ainsi que le coefficient de transfert du DMS de l'océan vers l'atmosphère sont discutés par *Cosme* [2002]. Je n'ai pas abordé ce point dans ce travail. *Cosme* [2002] suggère que des données plus précises de la distribution spatiale et temporelle des concentrations de DMS dans l'océan permettraient d'améliorer notre représentation du cycle saisonnier et de la variabilité interannuelle du DMS. Des études utilisant un modèle de biologie marine ont été réalisées, mais les concentrations océaniques en DMS et la variabilité saisonnière sont encore mal représentées pour l'Océan Austral [*Aumont et al.*, 2002]. L'utilisation de la climatologie de *Belviso et al.* [2004a], basée sur des observations satellitaires de Chlorophylle *a* (SeaWiFS) serait, d'après l'étude comparative de *Belviso et al.* [2004b], la plus pertinente pour l'Océan Austral. Cependant, il faut noter qu'aucune observation satellitaire de Chlorophylle *a* n'est possible pendant la nuit polaire, en présence d'un plafond nuageux ou de couverture de glace de mer. La comparaison de ces données SeaWiFS avec des mesures *in situ* de Chlorophylle *a* montre qu'elles sous-estiment d'un facteur 3 les concentrations observées dans l'Océan Austral [*Preunkert et al.*, 2007]. En appliquant un ratio de 3 à ces données satellitaires, *Preunkert et al.* [2007] suggèrent qu'elles sont en bonne adéquation avec les observations réalisées au large de Dumont D'Urville. Il serait donc intéressant de tester la climatologie de *Belviso et al.* [2004a] et de vérifier son impact sur les cycles saisonniers côtiers ainsi que sur les flux de dépôt d'aérosols soufrés sur le plateau Est Antarctique.

5.2.4 La simulation du cycle du soufre pour le climat du Dernier Maximum Glaciaire

Ce travail a permis de tester l'impact d'une nouvelle représentation de la couverture de glace de mer. Sa superficie est réduite fortement en été notamment par rapport à la représentation habituellement utilisée. En revanche, les conditions de températures de surface des océans n'ont pas été modifiées. Il est important de mettre à jour ces températures océaniques. En effet, dans les conditions actuelles, la superficie de glace de mer réduite induit des surfaces d'océan libre de glace plus importantes mais dont la température de surface correspond à celle de surfaces océaniques englacées. Ceci induit nécessairement un biais dans les calculs des flux d'émission de DMS par le modèle.

Les résultats de simulation pour le climat du Dernier Maximum Glaciaire étant uniquement contraints par les mesures d'aérosols soufrés dans les carottes de glace, une connaissance approfondie des processus de dépôt et post-dépôt, discutés précédemment, est bien sûr indispensable pour une bonne interprétation des signaux du passé, en particulier pour le MSA. Ces processus étant mal connus, il est difficile d'utiliser cette espèce en tant que proxy des changements climatiques. La prise en compte de la chimie dans la neige permettrait de mieux représenter les concentrations en espèces soufrées dans le manteau neigeux, et *a fortiori* dans la glace.

L'incertitude concernant les concentrations océaniques de DMS pour la simulation du cycle du soufre pour le climat actuel est évidemment d'actualité pour sa simulation pour le climat glaciaire. Actuellement, aucun proxy du DMS océanique n'a été trouvé pour valider un modèle de biologie marine au DMG. Les résultats de cette étude ont montré que la variabilité glaciaire-interglaciaire est bien représentée pour les flux de déposition de nss SO₄ et ne suggèrent donc pas de concentrations différentes pour le climat de Dernier Maximum Glaciaire. L'étude du DMG n'est peut-être pas, pour le moment, prioritaire vu l'absence de validation possible et la faible interaction suspectée entre la biologie marine et le climat. L'hypothèse d'une réponse de la biosphère marine aux changements climatiques reste donc une question ouverte pour la compréhension des changements climatiques à venir.

Table des figures

1.1	Le cycle du soufre, adapté de <i>Cullis et Hirschler</i> [1980]	4
1.2	Forçage anthropique et naturel du climat, de 1750 à nos jours. Les barres rectangulaires représentent les estimations des contributions de ces forçages, dont certains entraînent un réchauffement, et d'autres un refroidissement. La ligne horizontale sur les barres rectangulaires représente une fourchette d'estimations, basées sur (des fourchettes) de valeurs publiées et sur la compréhension des phénomènes physiques. Comme indiqué, le niveau général de compréhension scientifique varie considérablement entre les forçages [IPCC, 2007].	6
1.3	Diagramme de la boucle de rétroaction suggérée par l'hypothèse CLAW, adapté de <i>Charlson et al.</i> [1987].	10
1.4	Schéma simplifié de l'oxydation du DMS initiée par OH et NO ₃ . Les lignes en pointillés désignent les voies réactionnelles incertaines [<i>Barnes et al.</i> , 2006].	12
1.5	Le développement des modèles de climat ces dernières 25 années. Ce schéma montre comment les composantes ont été développées d'abord séparément puis couplées. Figure adaptée de IPCC [2001].	16
2.1	Superficie des mailles de la grille du modèle (en km ²)	25
2.2	Différence entre l'altitude estimée par <i>Peltier</i> [1994] pour le Dernier Maximum Glaciaire et l'altitude prescrite pour les simulations du climat actuel.	30
2.3	Fractions de glace de mer prises en compte dans LMD-ZT, pour un climat actuel (0k) et glaciaire (21k), en février et en septembre.	32
2.4	Rapports de mélange des oxydants, à Dumont d'Urville (lignes) et Dome C (pointillés). Les mesures d'ozone à Dumont d'Urville sont représentées par des cercles (données de CESOA, http://cesoa.mediasfrance.org/).	36
2.5	Schéma initial d'oxydation du soufre dans LMD-ZT tel qu'il a été utilisé par <i>Cosme et al.</i> [2002]. Les flèches rectilignes et curvilignes représentent respectivement la chimie en phase gazeuse et aqueuse.	40
3.1	Site "propre" de la station franco-italienne Concordia où ont été installées les lignes d'échantillonnages (Janvier 2006).	48

3.2	Schéma d'oxydation du soufre dans LMD-ZT (version 4). Les flèches rectilignes et curvilignes représentent respectivement la chimie en phase gazeuse et aqueuse. Les flèches en pointillés représentent les réactions du DMS avec l'ozone, prises en compte dans la simulation 0k-C.	52
3.3	Différences normalisées entre les teneurs de DMS simulées par 0k-A et 0k-orig (à gauche). L'échelle de gauche représente les niveaux verticaux pris en compte par le modèle (Figure de droite) : le niveau 19 est environ à 7 m au-dessus de la surface et la tropopause, à une altitude de 7-8 km pour ces latitudes, est située entre les niveaux 7 et 6. Ces altitudes sont approximatives puisque le modèle est formulé en coordonnées hybrides. En particulier, au-dessus de l'Antarctique, le premier niveau, à 7 m au-dessus de la surface, est situé à environ 3,5 km d'altitude.	57
3.4	Différences normalisées entre les teneurs de DMSO (à gauche) et de SO ₂ (à droite) simulées par 0k-A et 0k-orig.	57
3.5	Différences normalisées entre les teneurs de MSA (à gauche) et de nss SO ₄ (à droite) simulées par 0k-A et 0k-orig. Les concentrations importantes de MSA et de nss SO ₄ dans la stratosphère sont irréalistes car les puits stratosphériques des espèces soufrées ne sont pas pris en compte dans le modèle.	58
3.6	Différences normalisées entre les concentrations en surface de DMS simulés par 0k-A et 0k-orig.	59
3.7	Différences normalisées entre les vitesses de vent à 10 m calculées par 0k-A et 0k-orig	59
3.8	Différences entre les températures simulées par 0k-A et 0k-orig, en été (à gauche) et en hiver (à droite).	61
3.9	Différences normalisées entre les concentrations de DMSO (à gauche) et de SO ₂ (à droite) simulées par 0k-A et 0k-orig en été.	62
3.10	Différences normalisées entre les rapports de mélange en surface des espèces soufrées simulés par 0k-A et 0k-orig.	63
3.11	Variations de la constante de vitesse k_2 de la réaction (DMS+OH) par addition en fonction de la température pour une densité atmosphérique de $2,5 \cdot 10^{19}$ molécules/cm ³ à gauche (proche de celle observée à Dumont d'Urville) et de $2 \cdot 10^{19}$ molécules/cm ³ à droite (proche de celle observée à Dome C) : en pointillés noirs, la chimie originale (0k-A) ; en rouge, la chimie 2004 (pointillés, 0k-B) et la chimie 2007 (ligne continue, 0k-ref).	65
3.12	Variations de la constante de vitesse k_6 de la réaction (DMSO+OH) conduisant à la formation de SO ₂ (à gauche) et de MSA (à droite) en fonction de la température : en pointillés noirs, la chimie originale (0k-A) ; en rouge, la chimie 2004 (pointillés, 0k-B) et la chimie 2007 (ligne continue, 0k-ref).	66
3.13	Différences normalisées des concentrations de surface de DMS (en moyenne annuelle) entre 0k-B et 0k-A (à gauche) et 0k-ref et 0k-B (à droite).	66

3.14	Rapports de mélange en surface de DMS (en pptv) pour différentes stations, mesurés (cercles : [données de CESOA, http://cesoa.mediasfrance.org/] pour Dumont d'Urville et l'Ile d'Amsterdam, [Ayers <i>et al.</i> , 1995] pour Cape Grim) et simulés (lignes). En noir, les simulations 0k-orig (ligne continue) et 0k-A (pointillés); en rouge, les simulations 0k-ref (ligne continue) et 0k-B (pointillés). Le modèle ne prenant pas en compte l'effet des interactions air-neige sur les oxydants dans la couche limite antarctique [Chen <i>et al.</i> , 2001; Davis <i>et al.</i> , 2001], on ne s'attend pas à des résultats réalistes pour les espèces gazeuses à Dome C.	67
3.15	Rapports de mélange en surface de DMSO (en pptv) pour différentes stations, mesurés (cercles : [données de CESOA, http://cesoa.mediasfrance.org/] pour Dumont d'Urville et l'Ile d'Amsterdam) et simulés (lignes). En noir, les simulations 0k-orig (ligne continue) et 0k-A (pointillés); en rouge, les simulations 0k-ref (ligne continue) et 0k-B (pointillés).	69
3.16	Rapports de mélange en surface de SO ₂ (en pptv) pour différentes stations, mesurés (cercles : [données de CESOA, http://cesoa.mediasfrance.org/] pour Dumont d'Urville et l'Ile d'Amsterdam, [Ayers <i>et al.</i> , 1997] pour Cape Grim) et simulés (lignes). En noir, les simulations 0k-orig (ligne continue) et 0k-A (pointillés); en rouge, les simulations 0k-ref (ligne continue) et 0k-B (pointillés).	71
3.17	Rapports de mélange en surface de nss SO ₄ (en pptv) pour différentes stations, mesurés (cercles : [données de CESOA, http://cesoa.mediasfrance.org/] pour Dumont d'Urville et l'Ile d'Amsterdam, [Minikin <i>et al.</i> , 1998] pour Halley et Neumayer, [Savoie <i>et al.</i> , 1993] pour Mawson et Palmer and [Ayers <i>et Gillett</i> , 2000] pour Cape Grim) et simulés (lignes). En noir, les simulations 0k-orig (ligne continue) et 0k-A (pointillés); en rouge, les simulations 0k-ref (ligne continue) et 0k-B (pointillés).	75
3.18	Rapports de mélange en surface de MSA (en pptv) pour différentes stations, mesurés (cercles : [données de CESOA, http://cesoa.mediasfrance.org/] pour Dumont d'Urville et l'Ile d'Amsterdam, [Minikin <i>et al.</i> , 1998] pour Halley et Neumayer, [Savoie <i>et al.</i> , 1993] pour Mawson et Palmer and [Ayers <i>et Gillett</i> , 2000] pour Cape Grim) et simulés (lignes). En noir, les simulations 0k-orig (ligne continue) et 0k-A (pointillés); en rouge, les simulations 0k-ref (ligne continue) et 0k-B (pointillés).	79
3.19	Rapports des concentrations en DMS à la surface entre les simulations 0k-C et 0k-ref, en été (à gauche) et en hiver (à droite).	82
3.20	Rapports de mélange à la surface en DMS (en pptv) observés (cercles) et simulés. Les simulations 0k-ref et 0k-C sont représentées respectivement par une ligne continue et une ligne en pointillés.	83
3.21	Rapports des concentrations à la surface en SO ₂ entre les simulations 0k-C et 0k-ref, en été (à gauche) et en hiver (à droite).	83

3.22	Rapports de mélange en SO_2 (en pptv) observés (cercles) et simulés. Les simulations 0k-ref et 0k-C sont représentées respectivement par une ligne continue et une ligne en pointillé.	84
3.23	Rapports des concentrations de DMSO en surface entre les simulations 0k-C et 0k-ref, en été (à gauche) et en hiver (à droite).	85
3.24	Rapports de mélange du DMSO (en pptv) observés (cercles) et simulés. Les simulations 0k-ref et 0k-C sont représentées respectivement par une ligne continue et une ligne en pointillés.	85
3.25	Rapports de mélange de MSA (en pptv) observés (cercles) et simulés. Les simulations 0k-ref et 0k-C sont représentées respectivement par une ligne continue et une ligne en pointillé.	86
3.26	Rapports de mélange de nss SO_4 (en pptv) observés (cercles) et simulés. Les simulations 0k-ref et 0k-C sont représentées respectivement par une ligne continue et une ligne en pointillé.	87
3.27	Rapports R (traits pleins) et R' (pointillés) calculés à partir des simulations 0k-ref (en noir), 0k-D (en rouge) et 0k-C (en vert). Ces valeurs sont comparées avec des valeurs déterminées à partir des mesures dans l'atmosphère (cercles).	91
3.28	Rapports R_{sim} (cercle) et R'_{sim} (croix) simulés versus R_{obs} pour différentes stations antarctiques répertoriés par <i>Minikin et al.</i> [1998]. En noir et rouge, respectivement, les données des simulations 0k-ref et 0k-D (avec sources anthropiques).	92
3.29	Rapport R dans l'Océan Pacifique Sud, entre 105° et 110° Ouest en février-mars 1989. Les cercles représentent les mesures faites par <i>Bates et al.</i> [1992a], les lignes et les lignes en pointillés R_{sim} et R'_{sim} calculés par les simulations 0k-ref (en noir), 0k-D (en rouge) et 0k-orig (en bleu).	95
3.30	Variation saisonnière simulée de R (ligne) et R' (pointillé) pour les simulations 0k-ref (en noir) et 0k-D (en rouge). Les carrés et les barres d'erreurs représentent les observations de <i>Ayers et al.</i> [1991] ; les cercles représentent le rapport R calculé d'après les mesures de MSA et de nss SO_4 de <i>Ayers et Gillett</i> [2000].	96
4.1	Flux de déposition de surface actuels de MSA et nss SO_4 mesurés (cercles noirs) et simulés par 0k-ref et 0k-B (respectivement les cercles rouges et verts) pour les sites de Vostok, Dome C (1978 et EPICA) et Dome Fuji. Les incertitudes de mesures (barres noires, prenant en compte les incertitudes sur la concentration et l'accumulation) et la variabilité interannuelle du modèle (barres rouges et vertes) sont représentées.	104
4.2	Rapports de mélange des oxydants, à Dumont d'Urville (lignes) et Dome C (pointillés), pour un climat actuel (en noir) et pour un climat glaciaire (en vert, les premiers calculs ; en rouge, les concentrations corrigées).	108

4.3	Flux de dépôt de surface de MSA et nss SO ₄ mesurés (cercles noirs) et simulés pour les sites de Vostok, Dome C (1978), Dome C - EPICA et Dome Fuji, pour un climat actuel (0k) et un climat glaciaire (21k). Les résultats des simulations 0k-ref et 21k-A sont représentés respectivement par des cercles rouges et des carrés bleus. Les incertitudes de mesures (barres noires) prennent en compte les incertitudes sur la concentration et l'accumulation. La variabilité interannuelle du modèle est représentée par les barres rouges et bleues.	110
4.4	Observed (red circles) and simulated (green squares and blue diamonds) deposition fluxes of nss SO ₄ at Vostok, Dome C (1978) and EPICA-Dome C for present day (0 k) and LGM (21 k). Measurements uncertainties (red bars, taking into account uncertainties on both concentration and snow accumulation) and interannual variabilities of the model (green and blue bars) are represented. Simulations 21 k-CLIMAP (blue diamonds) and 21 k-testCG (green squares) allow to compare the LGM CLIMAP Project Members [1981] sea-ice lid effect with a test of reduced summer lid, as suggested by Crosta et al. [1998] and Gersonde et al. [2005].	114
4.5	Same as Figure 4.4, for MSA.	114
4.6	Fractions de glace de mer reconstruites d'après <i>Gersonde et al.</i> [2005] pour le DMG, en février et en septembre. Afin d'apprécier les différences d'étendue de glace de mer entre les deux représentations, les courbes de niveau noires indiquent les fractions de glace de mer issues des données de <i>CLIMAP</i> [1981].	120
4.7	Flux de dépôt de surface de MSA et du nss SO ₄ mesurés sur le plateau antarctique (cercles noirs) et simulés pour les sites de Vostok, Dome C (1978 et EPICA) et Dome Fuji, pour un climat actuel (0k) et un climat glaciaire (21k). Les résultats des simulations 0k-ref et 21k-ref sont représentés par des cercles rouges, ceux de 0k-B et 21k-GRL par des cercles verts et ceux de 21k-A par des carrés bleus. Les incertitudes de mesures (barres noires, prenant en compte les incertitudes sur la concentration et l'accumulation) et la variabilité interannuelle du modèle (barres rouges et bleues) sont représentées.	122
4.8	Concentrations du DMS à la surface (en pptv) à Dumont d'Urville (à gauche) et à Dome C (à droite) pour les simulations 0k-ref (ligne continue) et 21k-ref (pointillés).	124
4.9	Flux d'émission de DMS (en $\mu\text{mol/jour/m}^{-2}$) en moyenne zonale pour les simulations 0k-ref (ligne continue) et 21k-ref (pointillés).	124
4.10	Concentrations de surface de nss SO ₄ (en pptv) à Dumont d'Urville (à gauche) et à Dome C (à droite) pour les simulations 0k-ref (ligne continue) et 21k-ref (pointillés).	126
4.11	Concentrations de surface de MSA (en pptv) à Dumont d'Urville (à gauche) et à Dome C (à droite) pour les simulations 0k-ref (ligne continue) et 21k-ref (pointillés).	126
4.12	Différence de température entre les simulations 0k-ref et 21k-ref. Rappelons que le sommet de la troposphère se situe environ au niveau 6 de l'échelle verticale de notre modèle.	127

4.13	Flux de dépôt de surface de MSA et nss SO ₄ mesurés (cercles noirs) et simulés pour les sites de Vostok, Dome C (1978 et EPICA) et Dome Fuji, pour le climat actuel (0k) et le climat glaciaire (21k). Les résultats des simulations 0k-ref et 21k-ref sont représentés par des cercles rouges, 21k-A par des carrés bleus, 21k-B par des losanges bleus, 21k-C par des ▽ verts, 21k-D par des △ verts, et 21k-E par des cercles jaunes. Les incertitudes de mesure (barres noires, prenant en compte les incertitudes sur la concentration et l'accumulation) et la variabilité inter-annuelle du modèle (barres rouges, bleues, vertes et jaunes) sont représentées.	129
4.14	Différences de températures atmosphériques entre les simulations 21k-D et 21k-ref. .	131
4.15	Rapports de mélange de DMS (en pptv) en moyenne zonale et annuelle simulés par 21k-ref (ligne continue) et 21k-D (ligne en pointillés).	132
A.1	Site "propre" de la station franco-italienne Concordia : shelter Vitale (Janvier 2006). .	170
A.2	Site "propre" de la station franco-italienne Concordia : installation de notre shelter (Janvier 2006).	171
A.3	L'intérieur du shelter.	172

Liste des tableaux

2.1	Flux globaux d'émission des espèces soufrées (en TgS.an^{-1}) dans LMD-ZT. Les pourcentages émis au sud de 60° Sud sont indiqués entre parenthèses. Notons que la surface océanique représente 66,6% de la surface terrestre globale, et 31,5% de la surface terrestre entre 60 et 90° Sud.	39
3.1	Présentation des simulations pour le climat actuel. Elles diffèrent de part : la version du modèle de circulation générale atmosphérique (paragraphe 3.5.1); le schéma chimique utilisé (paragraphe 3.5.2); la vitesse de dépôt sec v_{dep} des aérosols soufrés MSA et nss SO_4 (paragraphe 3.4.5); la température minimale T_{nuages} autorisant le lessivage des espèces chimiques T_{min}^{less} (paragraphe 3.4.5); la température limite définissant un nuage de glace ou en phase liquide (paragraphe 3.4.4); la prise en compte ou non des émissions anthropiques de soufre.	47
3.2	Constantes cinétiques et physiques des schémas de traitement du soufre dans LMD-ZT (version 4)	51
3.3	Vitesse de dépôt sec (en cm.s^{-1}) prescrites dans le modèle.	55
3.4	Rapports (en été/en hiver) des vitesses de formation V_{form} et de disparition V_{disp} calculées entre simulations 0k-B/0k-A et 0k-ref/0k-B. Les valeurs sont arrondies au dixième.	65
3.5	Participation (en %) des différentes voies d'oxydation du DMS en été et en hiver pour les stations de Dumont d'Urville, Dome C et un site océanique (240° Est, 66° Sud) correspondant au pic d'augmentation de DMSO entre 0k-C et 0k-ref	82
4.1	Concentrations (en ng/g) en MSA et nss SO_4 mesurées dans les carottes de glace de Vostok, Dome C (1978 et EPICA) et Dome Fuji.	102
4.2	Flux de déposition de surface (en $\text{ng.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$) de MSA et nss SO_4 dans les carottes de glace de Vostok, Dome C (1978 et EPICA) et Dome Fuji.	103
4.3	Ocean to Atmosphere Fluxes of DMS During Summer and Winter for the Three Simulations in Different Latitudes Bands. Higher DMS fluxes in summer for 21k-testCG than for 0k simulation mainly result from higher wind speeds.	119

4.4	Présentation des simulations tests pour un climat glaciaire. Elles diffèrent de par : les conditions limites de couverture de glace de mer ; l'effet de couvercle de la glace de mer sur les flux océan-atmosphère de DMS ; les concentrations prescrites pour les oxydants.	128
4.5	Superficie de glace de mer (en km ²)	130

Références bibliographiques

- Albu, M., I. Barnes, K. H. Becker, I. Patroescu-Klotz, R. Mocanu, et T. Benter (2006), Rate coefficients for the gas-phase reaction of OH radicals with dimethyl sulfide : temperature and O₂ partial pressure dependence, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 728–736, doi :10.1039/b512536.
- Andreae, M., et T. W. Andreae (1988), The cycle of biogenic sulfur compounds over the Amazon basin, 1, Dry Saison, *J. Geophys. Res.*, 93, 1487–1497.
- Andreae, M., H. Berresheim, H. Bingemer, D. Jacob, B. Lewis, S.-M. Li, et R. Talbot (1990), The atmospheric sulfur cycle over the Amazon basin, 2, Wet Season, *J. Geophys. Res.*, 95, 16,813–16,824.
- Andreae, M. O. (1985), *The Biogeochemical Cycling of Sulfur and Nitrogen in the Remote Atmosphere*, Galloway ed., publié par J. N., Charlson, R. J., Andreae, M. O. and Rhode, H.
- Andres, R., et A. Kasgnoc (1998), A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions, *J. Geophys. Res.*, 103, 25,251–25,261.
- Arimoto, R., A. S. Nottingham, J. Webb, et D. D. Schloesslin, C. A. and Davis (2001), Non-sea salt sulfate and other aerosol constituents at the South Pole during ISCAT, *Geophys. Res. Letters*, 28(19), 3645–3648, doi :10.1029/2000GL012714.
- Arrhenius, S. (1896), On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground, *Philosophical Magazine*, 41, 237–276.
- Arsene, C., I. Barnes, et K. H. Becker (1999), FT-IR product study of the photo-oxidation of dimethyl sulfide : Temperature and O₂ partial pressure dependence, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 5463–5470, doi :10.1039/A907211J.
- Arsene, C., I. Barnes, K. H. Becker, W. F. Schneider, T. T. Wallington, N. Mihalopoulos, et I. V. Patroescu-Klotz (2002), Formation of Methane Sulfinic Acid in the Gas-Phase OH-Radical Initiated Oxidation of Dimethyl Sulfoxide, *Environ. Sci. Technol.*, 36(23), 5155–5163, doi : 10.1021/es020035u.

- Atkinson, R., D. Baulch, R. Cox, R. Hampson, J. Kerre, et J. Troe (1989), Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Supplement III, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 18, 881–897.
- Atkinson, R., D. Baulch, R. Cox, R. Hampson, J. Kerre, et J. Troe (1997), Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Supplement V, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 23, 521–1011.
- Atkinson, R., R. Cox, J. Crowley, R. Hampson Jr, et R. Hynes (2006), Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry - Section I - Ox, HOx, NOx and SOx Reactions, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>.
- Aumont, O., S. Belviso, et P. Monfray (2002), Dimethylsulfoniopropionate (DMSP) and dimethylsulfide (DMS) sea surface distributions simulated from a global 3-D ocean carbon cycle model., *J. Geophys. Res.*, 107(C4), doi :10.1029/1999JC000111.
- Ayers, G. P., et R. W. Gillett (2000), DMS and its oxidation products in the remote marine atmosphere : implications for climate and atmospheric chemistry, *Journal of Sea Research*, 43, 275–286.
- Ayers, G. P., J. P. Ivey, et R. W. Gillett (1991), Coherence between seasonal cycles of dimethylsulphide, methanesulphonate and sulphate in marine air, *Nature*, 349, 404–406.
- Ayers, G. P., S. T. Bentley, J. P. Ivey, et B. W. Forgan (1995), Dimethylsulfide in marine air at Cape Grim, 41°S, *J. Geophys. Res.*, 100(D10), 21,013–21,022.
- Ayers, G. P., J. M. Cainey, H. Granek, et C. Leck (1996), Dimethylsulphide oxidation and the ratio of methanesulphonate to non sea-salt sulphate in the marine aerosol, *J. Atmos. Chem.*, 25, 307–325.
- Ayers, G. P., J. M. Cainey, R. W. Gillett, E. S. Saltzman, et M. Hooper (1997), Sulfur dioxide and dimethyl sulphide in marine air at Cape Grim, Tasmania, *Tellus B*, 49(3), 292–299.
- Balkanski, Y. J., D. J. Jacob, G. M. Gardner, W. C. Graustein, et K. K. Turekian (1993), Transport and residence times of tropospheric aerosols inferred from a global three-dimensional simulations of ²⁰¹Pb, *J. Geophys. Res.*, 98, 20,573–20,586.
- Bardouki, H., M. Barcellos da Rosa, N. Mihalopoulos, W.-U. Palm, et C. Zetzsch (1999), Kinetics and mechanism of the oxydation of dimethylsulfoxide (DMSO) and methanesulfinat (MSI⁻) by OH radicals in aqueous medium, *Atmospheric Environment*, 36, 4627–4634.
- Barnes, I., V. Bastian, K. H. Becker, et R. D. Overath (1991), Kinetic studies of the reactions of IO, BrO, and ClO with dimethylsulfide, *Int. J. Chem. Kinet.*, 23, 579–591.
- Barnes, I., J. Hjorth, et N. Mihalopoul (2006), Dimethyl Sulfide and Dimethyl Sulfoxide and Their Oxidation in the Atmosphere, *Chem. Rev.*, 106, 940–975.

- Barone, S. B., A. A. Turnipseed, et A. R. Ravishankara (1996), Reaction of OH with Dimethyl Sulfide (DMS). 1. Equilibrium Constant for OH + DMS Reaction and the Kinetics of the OH·DMS + O₂ Reaction, *J. Phys. Chem.*, 100, 14,694–14,702.
- Baroni, M., M. H. Thieme, R. J. Delmas, et J. Savarino (2007), Mass-Independent Sulfur Isotopic Compositions in Stratospheric Volcanic Eruptions, *Science*, doi :10.1126/science.1131754.
- Barth, M., P. Rash, J. Kiehl, C. Benkovitz, et S. Schwartz (2000), Sulfur chemistry in the National Center for Atmospheric Research Community Climate Model : Description, evaluation, features, and sensitivity to aqueous chemistry, *J. Geophys. Res.*, 105(D1), 1387–1415.
- Barthelet, P., S. Bony, P. Braconnot, A. Braun, D. Cariolle, E. Cohen-Solal, J.-L. Dufresne, P. Delecluse, M. Déqué, L. Fairhead, M.-A. Filiberti, M. Forichon, J.-Y. Grandpeix, E. Guilyardi, M.-N. Houssais, M. Imbard, H. L. Treut, C. Lévy, Z. Li, G. Madec, P. Marquet, O. Marti, S. Planton, L. Terray, O. Thual, et S. Valcke (1998), Simulations couplées globales des changements climatiques associés à une augmentation de la teneur atmosphérique en CO₂, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 326, 677–684.
- Bates, T., J. Calhoun, et P. Quinn (1992a), Variations in the methanesulfonate to sulfate molar ratio in submicrometer marine aerosol particles over the South Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, 97, 9859–9865.
- Bates, T., B. Lamb, A. Guenther, J. Dignon, et R. Stoiber (1992b), Sulfur emissions from natural sources, *J. Atmos. Chem.*, 14, 315–337.
- Bates, T. S., R. J. Charlson, et R. H. Gammon (1987), Evidence of the climatic role of marine biogenic sulphur, *Nature*, 329, 319–321.
- Beck, J., R. Edwards, E. Ito, F. Taylor, J. Recy, F. Rougerie, P. Joannot, et C. Henin (1992), Sea-surface temperature from coral skeletal Sr/Ca ratios, *Science*, 257, 644–647.
- Bedjanian, Y., G. Poulet, et G. Le Bras (1996), Kinetic study of the reaction of BrO radicals with dimethylsulfide, *Int. J. Chem. Kinet.*, 28, 383.
- Belviso, S., C. Moulin, L. Bopp, et J. Stefels (2004a), Assessment of a global climatology of oceanic dimethylsulfide (DMS) concentrations based on SeaWiFS imagery (1998-2001), *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 61, 804–816.
- Belviso, S., L. Bopp, C. Moulin, J. C. Orr, T. R. Anderson, O. Aumont, S. Chu, S. Elliott, M. E. Maltrud, et R. Simò (2004b), Comparison of global climatological maps of sea surface dimethylsulfide, *Global Biogeochem. Cycles*, 18, doi :10.1029/2003GB002193.

- Benkovitz, C., S. Nemesure, R. Wagener, S. Schwartz, et R. Easter (1994), Sulfate over the North Atlantic and adjacent continental regions : evaluation for October and November 1986 using a three-dimensional model driven by observations-derived meteorology, *J. Geophys. Res.*, **99**, 20,725–20,756.
- Benkovitz, C. M., M. T. Scholtz, J. Pacyna, L. Tarrasòn, J. Dignon, E. C. Voldner, P. A. Spiro, J. A. Logan, et T. E. Graedel (1996), Global gridded inventories of anthropogenic emissions of sulfur and nitrogen, *J. Geophys. Res.*, doi :10.1029/96JD02923, 29239–29253.
- Berger, A. L. (1978), Long-term variations of dialy insolation and quaternary climatic changes, *J. Atmos. Sci.*, **35**, 2362–2367.
- Berresheim, H., M. O. Andreae, R. L. Iverson, et S. M. Li (1991), Seasonal variations of dimethylsulphide emissions and atmospheric sulphur and nitrogen species over the western North Atlantic Ocean, *Tellus B*, **43**, 353–372.
- Bluth, G. J. S., W. I. Rose, I. E. Sprod, et A. J. Krueger (1997), Stratospheric loading of sulfur from explosive volcanic eruptions, *J. Geol.*, **105**, 671–684.
- Bopp, L., P. Monfray, O. Aumont, J.-L. Dufresne, H. Le Treut, G. Madec, L. Terray, , et J. Orr (2001), Potential impact of climate change on marine export production, *Global Biogeochem. Cycles*, **15**, 81–99.
- Bopp, L., O. Aumont, S. Belviso, et P. Monfray (2003), Potential impact of climate change on marine DMS (dimethylsulfide) emissions., *Tellus B*, **55**, 11–22.
- Bopp, L., O. Boucher, O. Aumont, S. Belviso, J. L. Dufresne, M. Pham, et P. Monfray (2004), Will marine dimethylsulfide emissions amplify or alleviate global warming ? A model study, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **61**, 826–835.
- Boucher, O., et T. L. Anderson (1995), GCM assessment of the sensitivity of direct climate forcing by anthropogenic sulfate aerosols to aerosol size and chemistry, *J. Geophys. Res.*, **100**, 26,117–26,134.
- Boucher, O., M. Pham, et C. Venkataraman (2002), Simulation of the atmospheric sulfur cycle in the Laboratoire de Météorologie Dynamique General Circulation Model. Model description, model evaluation, and global and European budgets, Note scientifique de l'IPSL, [http ://www.ipsl.jussieu.fr/poles/Modelisation/NotesSciences.htm](http://www.ipsl.jussieu.fr/poles/Modelisation/NotesSciences.htm).
- Boucher, O., C. Moulin, S. Belviso, O. Aumont, L. Bopp, E. Cosme, R. von Kuhlmann, M. G. Lawrence, M. Pham, M. S. Reddy, J. Sciare, et C. Venkataraman (2003), DMS atmospheric concentrations and sulphate aerosol indirect radiative forcing : a sensitivity study to the DMS source representation and oxidation, *Atmos. Chem. Phys.*, **3**, 49–65.

- Campolongo, F., A. Saltelli, N. R. Jensen, J. Wilson, et J. Hjorth (1999), The role of multiphase chemistry in the oxidation of dimethylsulphide (DMS) : A latitude dependent analysis, *J. Atmos. Chem.*, 32, 327–356.
- Carmichael, L., G.R. and Peters, et T. Kitada (1986), A second generation model for regional-scale transport/chemistry/deposition, *Atmos. Environ.*, 20, 173–188.
- Castebrunet, H., C. Genthon, et P. Martinerie (2006), Sulfur cycle at Last Glacial Maximum : Model results versus Antarctic ice core data, *Geophys. Res. Lett.*, 33(22), doi :10.1029/2006GL027681.
- Castellano, E., S. Becagli, J. Jouzel, A. Migliori, M. Severi, J. P. Steffensen, R. Traversi, et R. Udisti (2004), Volcanic eruption frequency over the last 45 ky as recorded in Epica-Dome C ice core (East Antarctica) and its relationship with climatic changes, *Global and Planetary Change*, 42, 195–205.
- Chang, J., R. Brost, I. A. Isaksen, S. Madronich, P. Middleton, W. Stockwell, et C. Walcek (1987), A three-dimensional Eulerian acid deposition model : physical concepts and formulation, *J. Geophys. Res.*, 92, 14,681–14,700.
- Charlson, R., J. Lovelock, M. Andreae, et S. Warren (1987), Oceanic phytoplanktons, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate, *Nature*, 326, 655–661.
- Charlson, R. J. (1993), Dimethylsulfide : oceans, atmosphere and climate, 275-286 pp., publié par Kluwer Academic.
- Charlson, R. J., et J. Heintzenberg (Eds.) (1995), *Aerosol Forcing of Climate*, 197 pp., publié par Wiley.
- Chatfield, R. B., et P. J. Crutzen (1990), Are there interactions of iodine and sulfur species in marine air photochemistry ?, *J. Geophys. Res.*, 95, 22,319–22,341.
- Chaumerliac, N., E. Richard, J.-P. Pinty, et E. Nickerson (1987), Sulfur scavenging in a mesoscale model with quasispectral microphysics : two-dimensional results for continental and maritime clouds, *J. Geophys. Res.*, 92, 3114–3126.
- Chen, G., D. D. Davis, P. Kasibhatla, A. R. Bandy, D. C. Thornton, B. J. Huebert, A. D. Clarke, et B. W. Blomquist (2000), A Study of DMS Oxidation in the Tropics : Comparison of Christmas Island Field Observations of DMS, SO₂, and DMSO with Model Simulations, *J. Atmos. Chem.*, 37, 137–160.
- Chen, G., D. Tanner, M. Buhr, R. Shetter, B. Lefer, R. Arimoto, A. Hogan, et D. Blake (2001), An investigation of South Pole HOX chemistry : Comparison of model results with ISCAT observations, *Geophys. Res. Lett.*, 28(19), 3633–3636.

- Chin, M., D. Jacob, G. Gardner, M. Foreman-Fowler, P. Spiro, et D. Savoie (1996), A global three-dimensional model of tropospheric sulfate, *Journal of Geophysical Research*, 101(D13), 18,667–18,690.
- Chin, M., D. Savoie, B. Huebert, A. Bandy, E. Saltzman, et W. De Bruyn (2000), Atmospheric sulfur cycle simulated in the global model GOCART : Comparison with field observations and regional budgets, *J. Geophys. Res.*, 105(D20), 24,689–24,712.
- Chuang, C. C., J. E. Penner, K. E. Taylor, A. S. Grossman, et J. J. Walton (1997), An assessment of the radiative effects of anthropogenic sulfate, *J. Geophys. Res.*, 102, 3761–3778.
- Clarke, J. F., E. S. Edgerton, et B. E. Martin (1997), Dry deposition calculation for the clean air status and trends network, *Atmos. Environ.*, 31, 3667–3678.
- CLIMAP (1981), *Seasonal Reconstructions of the Earth's Surface at the last Glacial Maximum*, MC 36 pp., publié par The Geol. Soc. of Am. and Charts Series.
- Cosme, E. (2002), Cycle du soufre des moyennes et hautes latitudes Sud dans un modèle de Circulation Générale Atmosphérique, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble-France.
- Cosme, E., C. Genthon, P. Martinerie, O. Boucher, et M. Pham (2002), The sulfur cycle at high-southern latitudes in the LMD-ZT General Circulation Model, *J. Geophys. Res.*, 107(D23), 4690, doi :10.1029/02JD002149.
- Cosme, E., F. Houdin, C. Genthon, et P. Martinerie (2005), Origin of dimethylsulfide, non-sea-salt sulfate, and methanesulfonic acid in eastern Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 110, doi : 10.1029/2004JD004881.
- Courant, R., K. Friedrich, et H. Lewy (1928), Über die partiellen Differenzengleichungen der mathematischen Physik, *Mathematische Annalen*, 100(1), 32–74.
- Crosta, X., J.-J. Pichon, et L. Burckle (1998), Reappraisal of Antarctic seasonal sea-ice at the Last Glacial Maximum, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 2703–2706.
- Crowley, T. (1995), Ice age terrestrial carbon changes revisited, *Global Biogeochemical Cycles*, 9, 377–389.
- Crutzen, P. J., et M. G. Lawrence (2000), The impact of precipitation scavenging on the transport of trace gases : a 3-dimensional model sensitivity study, *J. Atmos. Chem.*, 37, 81–112.
- Cullis, C. F., et M. M. Hirschler (1980), Atmospheric sulphur - Natural and man-made sources , *Atmospheric Environment*, 14, 1263–1278.

- Davis, D., G. Chen, P. Kasibhatla, A. Jefferson, D. Tanner, F. Eisele, D. Lenschow, W. Neff, et H. Berreheim (1998), DMS oxidation in the Antarctic marine boundary layer : Comparison of model simulations and field observations of DMS, DMSO, DMSO₂, H₂SO₄(g), MSA(g) and MSA(p), *J. Geophys. Res.*, *103*(D1), 1657–1678.
- Davis, D., J. Nowak, G. Chen, M. Buhr, R. Arimoto, A. Hogan, F. Eisele, L. Mauldin, D. Tanner, R. Shetter, et al. (2001), Unexpected High Levels of NO Observed at South Pole, *Geophys. Res. Lett.*, *28*(19), 3625–3628.
- De Bruyn, W. J., M. Harvey, J. M. Cainey, et E. S. Saltzman (2002), DMS and SO₂ at Baring Head, New Zealand : Implications for the Yield of SO₂ from DMS, *J. Atmos. Chem.*, *41*, 189–209.
- De More, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, et M. J. Molina (1997), *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation Number 12.*, vol. 97-4, Jet Propulsion Lab., Pasadena, CA.
- Delmas, R. J., P. Wagnon, K. Goto-Azuma, K. Kamiyama, et O. Watanabe (2003), Evidence for the loss of snow-deposited MSA to the interstitial gaseous phase in central Antarctic firn, *Tellus B*, *55*, 71–79.
- Dines, W. (1917), The heat balance of the atmosphere, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, *43*, 151–158.
- Dines, W. (1929), Atmospheric and terrestrial radiation, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, *46*, 163–173.
- Dong, B., et P. Valdes (1998), Simulations of the Last Glacial Maximum climates using a general circulation model : Prescribed versus computed sea surface temperatures, *Clim. Dyn.*, *14*, 571–591.
- Donnadieu, Y., G. Ramstein, F. Fluteau, D. Roche, et A. Ganopolski (2004), The impact of atmospheric and oceanic heat transports on the sea-ice-albedo instability during the Neoproterozoic, *Clim. Dyn.*, *22*(2-3), 293–306.
- Dufresne, J.-L. (2006), Jean-Baptiste Joseph Fourier et la découverte de l'effet de serre, *La Météorologie*, *53*, 42–46.
- Dufresne, J.-L., D. Salas y Mélia, S. Denvil, S. Tyteca, O. Arzel, S. Bony, P. Braconnot, P. Brockmann, P. Cadule, A. Caubel, F. Chauvin, M. Déqué, H. Douville, L. Fairhead, T. Fichefet, M.-A. Foujols, P. Friedlingstein, J.-Y. Grandpeix, J.-F. Guérémy, F. Hourdin, A. Idelkadi, G. Krinner, C. Levy, G. Madec, P. Marquet, O. Marti, I. Musat, S. Planton, J.-F. Royer, D. Swingedouw, et A. Voldoire (2006), Simulation du climat récent et futur par les modèles du CNRM et de l'IPSL, *La Météorologie*, *55*, 45–59.
- Einaudi, F., et J. J. Finnigan (1993), Wave-turbulence dynamics in the stably stratified boundary layer, *J. Atmos. Sci.*, *50*, 1841–1864.

- Erickson, D. J. I., S. J. Ghan, et J. E. Penner (1990), Global ocean-to-atmosphere dimethylsulfide flux, *J. Geophys. Res.*, 95, 7543–7552.
- Feichter, J., E. Kjellström, H. Rodhe, F. Dentener, J. Lelieveld, et G.-J. Roelofs (1996), Simulation of the tropospheric sulfur cycle in a global climate model, *Atmos. Environ.*, 30, 1693–1707.
- Fetterer, F., et K. Knowles (2002), Sea ice index, Boulder, CO : National Snow and Ice Data Center. Digital media, mise à jour 2006.
- Folberth, G., D. Hauglustaine, J. Lathière, et F. Brocheton (2006), Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model : model description and impact analysis of biogenic hydrocarbons on tropospheric chemistry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(8), 2273–2319.
- Fourier, J.-B. (1827), Mémoire sur les températures du globe terrestre et des espaces planétaires, Mémoire de l'Académie Royale des Sciences de l'Institut de France, tome 2.
- Gabric, A., N. Murray, L. Stone, et M. Kohl (1993), Modelling the Production of Dimethylsulfide during a Phytoplankton Bloom, *J. Geophys. Res.*, 98(C12), 22,805–22,816.
- Gabric, A. J., P. H. Whetton, et R. Cropp (2001), Dimethylsulphide production in the subantarctic Southern Ocean under enhanced greenhouse conditions., *Tellus B*, 53, 273–287.
- Gabric, A. J., R. Simo, R. A. Cropp, A. C. Hirst, et J. Dachs (2004), Modeling estimates of the global emission of dimethylsulfide under enhanced greenhouse conditions, *Global Biogeochem. Cycles*, 18(2), 1–14.
- Garland, J. A. (1977), The dry deposition of sulphur dioxide to land and water surfaces, in *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. A 354, pp. 245–268.
- Genthon, C. (1994), Antarctic climate modeling with general circulation models of the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 99(D6), 12,953–12,961.
- Genthon, C., G. Krinner, et E. Cosme (2002), Free and Laterally Nudged Antarctic Climate of an Atmospheric General Circulation Model., *Mon. Wea. Rev.*, 130(6), 1601–1616.
- Gershenzon, M., P. Davidovits, J. T. Jayne, C. E. Kolb, et D. R. Worsnop (2001), Simultaneous uptake of DMS and ozone on water, *J. Physical Chemistry A*, 105, 7031–7036.
- Gersonde, R., X. Crosta, A. Abdelmann, et L. Armand (2005), Sea-surface temperature and sea ice distribution of the Southern Ocean at the EPILOG Last Glacial Maximum : a circum-Antarctic view based on siliceous microfossil records, *Quat. Sci. Rev.*, 24, 869–896, doi : 10.1016/j.quatascirev.2004.07.015.

- Gondwe, M., M. Krol, W. Klassen, W. Gieskes, et H. de Baar (2004), Comparison of modeled versus measured MSA :nss SO_4^{2-} ratios : A global analysis, *Global Biogeochem. Cycles*, 18, doi : 10.1029/2003GB002144.
- Grötzner, A., R. Sausen, et M. Claussen (1996), The impact of sub-grid scale sea-ice inhomogeneities on the performance of the atmospheric general circulation model ECHAM 3, *Clim. Dyn.*, 12, 477–496.
- Guenther, A. B., K. K. Lamb, et H. H. Westberg (1989), U. S. National biogenic sulfur emissions inventory, in *Biogenic Sulfur in the Environment*, edited by E. S. Saltzman et W. J. Cooper, pp. 14–30, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 398.
- Harder, S., S. G. Warren, et R. J. Charlson (2000), Sulfate in air and snow at the South Pole : Implications for transport and deposition at sites with low snow accumulation, *J. Geophys. Res.*, 105(D18), 22,825–22,832, doi :10.1029/2000JD900351.
- Harder, S. L., S. G. Warren, R. J. Charlson, et D. S. Covert (1996), Filtering of air through snow as a mechanism for aerosol deposition to the Antarctic ice sheet, *J. Geophys. Res.*, 101, 18,729–18,743.
- Harder, S. L., D. T. Shindell, G. A. Schmidt, et E. J. Brook (2007), A global climate model study of CH_4 emissions during the holocene and glacial-interglacial transitions constrained by ice core data, *Global Biogeochem. Cycles*, 21, doi :10.1029/2005GB002680.
- Hauglustaine, D., F. Hourdin, L. Jourdain, M. A. Filiberti, S. Walters, J. F. Lamarque, et E. A. Holland (2004), Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model : Description and background tropospheric chemistry evaluation, *J. Geophys. Res. A.*, 109(D04314), doi :10.1029/2003JD003957.
- Hegg, D., S. Rutledge, P. Hobbs, M. Barth, et O. Hertzmann (1989), The chemistry of a mesoscale rainband, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 115, 867–886.
- Hourdin, F., I. Musat, S. Bony, P. Braconnot, F. Codron, J.-L. Dufresne, L. Fairhead, M.-A. Filiberti, P. Friedlingstein, J.-Y. Grandpeix, G. Krinner, P. LeVan, Z.-X. Li, et F. Lott (2006), The LMDZ4 general circulation model : climate performance and sensitivity to parametrized physics with emphasis on tropical convection, *Clim. Dyn.*, 27(7-8), 787–813, doi :10.1007/s00382-006-0158-0.
- Huybrechts, P. (2002), Sea-level changes at the LGM from ice-dynamic reconstructions of the Greenland and Antarctic ice sheets during the glacial cycles, *Quaternary Science Reviews*, 21, 203–231.
- Hynes, A., et P. Wine (1996), The Atmospheric Chemistry of Dimethylsulfoxid (DMSO) Kinetics and Mechanism of the $\text{OH} + \text{DMSO}$ reaction, *J. Atmo. Chem.*, 24, 23–27.
- Hynes, A. J., P. H. Wine, et D. H. Semmes (1986), Kinetics and mechanism of OH reactions with organic sulphides, *J. Phys. Chem.*, 90, 4148–4156.

- INCA (2007), *LMDzt-INCA (Interaction of chemistry and aerosol)*, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, <http://www-lsceinca.cea.fr/doc.htm>.
- Ingham, T., D. Bauer, R. Sander, P. J. Crutzen, et J. N. Crowley (1999), Kinetics and Products of the Reactions $\text{BrO} + \text{DMS}$ and $\text{Br} + \text{DMS}$ at 298 K, *J. Phys. Chem. A*, *103*, 7199–7209.
- IPCC (2001), Climate change 2001, The Scientific Basis, in *The Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel of Climate Change*.
- IPCC (2007), Climate change 2007, Summary for Policymakers, in *Climate Change 2007 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by Solomon, S. and Qin, D. and Manning, M. and Chen, Z. and Marquis, M. and Averyt, K. B. and Tignor, M. and Miller, H. L., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Jefferson, A., D. J. Tanner, F. L. Eisele, D. D. Davis, G. Chen, J. W. Crawford, J. and Huey, A. L. Torres, et H. Berresheim (1998), OH photochemistry and methane sulfonic acid formation in the coastal Antarctic boundary layer, *Journal of Geophysical Research*, *103*(D1), 1647–1656, doi : 10.1029/97JD02376.
- Johnsen, S. J., W. Dansgaard, H. B. Claussen, et C. C. Langway (1972), Oxygen isotope profiles through the antarctic and greenland ice sheets., *Nature*, *235*, doi :10.1038/235429a0.
- Jourdain, B., et M. Legrand (2001), Seasonal variations of atmospheric dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, sulfur dioxide, methanesulfonate, and non-sea-salt sulfate aerosols at Dumont d'Urville (coastal Antarctica)(December 1998 to July 1999), *J. Geophys. Res.*, *106*(D13), 14,391–14,408.
- Joussaume, S., et K. Taylor (1995), The Paleoclimate Modeling Intercomparison Project, *Paleoclimate Modeling Intercomparison Project (PMIP). Proceedings of the Third PMIP Workshop*, pp. 9–24.
- Jouzel, J., C. Lorius, J. R. Petit, C. Genthon, N. I. Barkov, V. M. Kotlyakov, et V. M. Petrov (1987), Vostok ice core : a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years), *Nature*, *329*, 403–408.
- Junge, C. E., C. W. Chagnon, et J. E. Manson (1961), Stratospheric aerosols, *J. Meteorol.*, *18*, 81–108.
- Kageyama, M., P. Valdes, G. Ramstein, C. Hewitt, et U. Wyputta (1999), Northern Hemisphere Storm Tracks in Present Day and Last Glacial Maximum Climate Simulations : A Comparison of the European PMIP Models, *J. Clim.*, *12*(3), 742–760.
- Kaplan, J. O., G. Folberth, et D. A. Hauglustaine (2006), Role of methane and biogenic volatile organic compound sources in late glacial and holocene fluctuations of atmospheric methane concentrations, *Global Biogeochem. Cycles*, *20*, doi :10.1029/2005GB002590.

- Karol, I. L., V. A. Frolkis, et A. A. Kiselev (1995), Radiative-photochemical modeling of the annually averaged composition and temperature of the global atmosphere during the last glacial and interglacial periods, *J. Geophys. Res.*, *100*(D4), 7291–7302.
- Kasibhatla, P., W. Chameides, et J. John (1997), A three-dimensional global model investigation of seasonal variations in the atmospheric burden of anthropogenic sulfate aerosols, *J. Geophys. Res.*, *102*, 3737–3760.
- Kerminen, V.-M., R. E. Hillamo, et A. S. Wexler (1998), Model Simulations on the Variability of Particulate MSA to Non-Sea-Salt Sulfate Ratio in the Marine Environment, *J. Atmos. Chem.*, *30*, 345–370.
- Kettle, A., et M. Andreae (2000), Flux of dimethylsulfide from the oceans : a comparison of updated data sets and flux models., *J. Geophys. Res.*, *105*, 26,793–26,808.
- Kettle, A., M. Andreae, D. Amouroux, T. Andreae, T. Bates, H. Berresheim, H. Bingemer, R. Boniforti, M. Curran, G. DiTullio, G. Helas, G. Jones, M. Keller, R. Kiene, C. Leck, D. Levasseur, G. Malin, M. Maspero, P. Matrai, A. McTaggart, N. Mihalopoulos, B. Nguyen, A. Novo, J.-P. Putaud, S. Rapsomanikis, G. Roberts, G. Schebeske, S. Sharma, R. Simó, R. Staubes, S. Turner, et G. Uher (1999), A global database of sea surface dimethylsulfide (DMS) measurements and a procedure to predict sea surface DMS as function of latitude, longitude and month, *Global Biogeochemical Cycle*, *13*, 399–444.
- Kitoh, A., S. Murakami, et H. Koide (2001), A simulation of the Last Glacial Maximum with a coupled atmosphere-ocean GCM, *Geophys. Res. Lett.*, *28*(11), 2221–2224.
- Kloster, S., J. Feichter, E. Maier-Reimer, K. D. Six, P. Stier, et P. Wetzel (2006), DMS cycle in the marine ocean-atmosphere system - a global model study, *Biogeosciences*, *3*, 29–51.
- Koch, D., D. Jacob, I. Tegen, D. Rind, et M. Chin (1999), Tropospheric sulfur simulation and sulfate direct radiative forcing in the GISS GCM, *J. Geophys. Res.*, *104*, 23,799–23,823.
- Koga, S., et H. Tanaka (1999), Modeling the methanesulfonate to non-sea-salt sulfate molar ratio and dimethylsulfide oxidation in the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *104 D11*, 13,735–13,748, doi : 10.1029/1999JD900069.
- Kohfeld, K. E., C. Le Quéré, S. P. Harrison, et R. F. Anderson (2005), Cycles Role of Marine Biology in Glacial-Interglacial CO₂, *Science*, *308*(5718), 74–78, doi :10.1126/science.1105375.
- Krinner, G. (1997), Simulations du climat des calottes polaires, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble-France.
- Krinner, G., et C. Genthon (1998), GCM simulations of the Last Glacial Maximum surface climate of Greenland and Antarctica, *Clim.Dyn.*, *14*, 741–758.

- Krinner, G., C. Genthon, Z. Li, et P. Le Van (1997), Studies of the Antarctic climate with a stretched-grid general circulation model, *J. Geophys. Res.*, 102, 13,731–13,745.
- Kukui, A., D. Borissenko, G. Laverdet, et G. Le Bras (2003), Gas-Phase Reactions of OH Radicals with Dimethyl Sulfoxide and Methane Sulfinic Acid Using Turbulent Flow Reactor and Chemical Ionization Mass Spectrometry, *J. Phys. Chem. A*, 107, 5732–5742, doi :10.1021/jp0276911.
- Langner, J., et H. Rhodes (1991), A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle, *J. Atmos. Chem.*, 13, 225–263.
- Le Treut, H., R. Somerville, U. Cubasch, Y. Ding, C. Mauritzen, A. Mokssit, T. Peterson, et M. Prather (2007), Historical Overview of Climate Change, in *Climate Change 2007 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, et H. L. Miller, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Legrand, M., et E. C. Pasteur (1998), Methane sulfonic acid to non-sea-salt sulfate ratio in coastal Antarctic aerosol and surface snow, *J. Geophys. Res.*, 103(D9), 10,991–11,006, doi : 10.1029/98JD00929.
- Legrand, M., C. Feniet-Saigne, E. Saltzmann, C. Germain, N. Barkov, et V. Petrovr (1991), Ice-core record of oceanic emissions of dimethylsulphide during the last climate cycler, *Nature*, 350, 144–146.
- Legrand, M., C. Feniet-Saigne, E. Saltzmann, et C. Germain (1992), Spatial and temporal variations of methanesulfonic acid and non sea salt sulfate in Antarctic ice, *J. Atm. Chem.*, 14, 245–260.
- Legrand, M., C. Hammer, M. De Angelis, J. Savarino, R. Delmas, H. Clausen, et S. Johnsen (1997), Sulfur-containing species (methanesulfonate and SO₄) over the last climatic cycle in the Greenland Ice Core Project (central Greenland) ice core, *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 26,663–26,679.
- Legrand, M., J. Sciare, B. Jourdain, et C. Genthon (2001), Subdaily variations of atmospheric dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, methanesulfonate and non-sea-salt sulfate aerosols in the atmospheric boundary layer at Dumont D’Urville (coastal Antarctica) during summer, *J. Geophys. Res.*, 106(D13), 14,409–14,422.
- Lenton, T. M. (1998), Gaia and natural selection, *Nature*, 394, 439–447.
- Li, S. M., et L. A. Barrie (1993), Biogenic sulfur aerosol in the Antarctic troposphere : 1. Concentrations to total sulfate, *J. Geophys. Res.*, 98, 20,613–20,620.
- Lide, D. R., et H. P. R. Frederikse (1995), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th edition, CRC Press., Inc., Boca Raton, FL.

- Liss, P., et L. Merlivat (1986), Air-sea exchanges rates : introduction and synthesis, in *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, edited by P. Buat-Ménart et D. Reidel, pp. 113–127, Dordrecht, The Netherlands.
- Lovelock, J. E., et L. Margulis (1974), Atmospheric homeostasis by and for the biosphere : The Gaia hypothesis, *Tellus*, 26, 2.
- Lovelock, J. E., R. J. Maggs, et R. A. Rasmussen (1972), Atmospheric Dimethyl Sulphide and the Natural Sulphur Cycle, *Nature*, 237, 452–453, doi :10.1038/237452a0.
- Mari, C., D. J. Jacob, et P. Bechtold (2000), Transport and scavenging of soluble gases in a deep convective cloud, *J. Geophys. Res.*, 105, 22,255–22,267.
- Martinerie, P., G. P. Brasseur, et C. Granier (1995), The chemical composition of ancient atmospheres : a model study constrained by ice core data, *J. Geophys. Res.*, 100, 14,291–14,304.
- Martinez, R. I., et J. T. Herron (1978), Stopped-flow study of the gas phase reaction of ozone with organic sulfides : Dimethyl sulfide, *Int. J. Chem. Kinetics*, 10, 433–452.
- Masson-Delmotte, V., M. Kageyama, P. Braconnot, S. Charbit, G. Krinner, C. Ritz, E. Guilyardi, J. Jouzel, A. Abe-Ouchi, M. Crucifix, R. M. Gladstone, C. D. Hewitt, A. Kitoh, A. N. LeGrande, O. Marti, U. Merkel, T. Motoi, R. Ohgaito, B. Otto-Bliesner, W. R. Peltier, I. Ross, P. J. Valdes, G. Vettoretti, S. L. Weber, F. Wolk, et Y. Yu (2006), Past and future polar amplification of climate change : climate model intercomparisons and ice-core constraints., *Climate Dynamics*, 26, 437–440, doi :10.1007/s00382-005-0081-9.
- Mauldin, R. L., D. J. Tanner, J. A. Heath, B. J. Huebert, et F. L. Eisele (1999), Observations of H₂SO₄ and MSA during PEM-Tropics-A, *J. Geophys. Res.*, 104(D5), 5801–5816, doi : 10.1029/98JD02612.
- Mauldin, R. L., F. L. Eisele, D. J. Tanner, E. Kosciuch, R. Shetter, B. Lefer, S. R. Hall, J. B. Nowak, M. Buhr, G. Chen, P. Wang, et D. Davis (2001), Measurements of OH, H₂SO₄, and MSA at the South Pole during ISCAT, *Geophys. Res. Lett.*, 28(19), doi :2000GL012711.
- Mc Donald, B. C. T., O. T. Denmeadb, I. W. Michael, et D. Melvillec (2004), Natural sulfur dioxide emissions from sulfuric soils, *Atmospheric Environment*, 38, 1473–1480.
- McCormick, M. P., L. W. Thomason, et C. R. Trepte (1995), Atmospheric effects of the Mt Pinatubo eruption, *Nature*, 373, 399–404.
- Milankovitch, M. M. (1941), *Canon of the insolation and the Ice Age problem*, 484 pp., Beograd, Königlich Serbische Akademie, traduction anglaise de l'"Israel Program of Scientific Translation" et publié par l'U.S. Department of Commerce and the National Science Foundation.

- Minikin, A., M. Legrand, J. Hall, D. Wagenbach, C. Kleefeld, E. Wolff, E. Pasteur, et F. Ducroz (1998), Sulfur-containing species (sulfate and methanesulfonate) in coastal Antarctic aerosols and precipitation, *J. Geophys. Res.*, 103(D9), 10,975–10,990.
- Müller, J. F. (1992), Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases, *J. Geophys. Res.*, 97, 3787–3804.
- Mulvaney, R., E. C. Pasteur, D. A. Peel, E. S. Saltzman, et P.-Y. Whung (1992), The ratio of MSA to non-sea-salt sulphate in Antarctic Peninsula ice cores, *Tellus*, 44, 295–303.
- Murrey, R., et I. Simmonds (1995), Responses of climate and cyclones to reductions in Arctic winter sea-ice, *J. Geophys. Res.*, 100, 4791–4806.
- Müller, J. F., et G. P. Brasseur (1995), IMAGES : A three-dimensional chemical transport model of the global troposphere, *J. Geophys. Res.*, 100, 16,455–16,490.
- Nakano, Y., M. Goto, S. Hashimoto, M. Kawasaki, et T. Wallington (2001), Cavity Ring-Down Spectroscopic Study of the Reactions of Br Atoms and BrO Radicals with Dimethyl sulfide, *J. J. Phys. Chem. A*, 105, doi :10.1021/jp012326f.
- National Bureau of Standards (1965), *Selected values of chemical thermodynamics properties, 1. Tech. Note*, vol. 270-1, Gaithersburg, MD.
- Nguyen, B. C., A. Gaudry, B. Bonsang, et G. Lambert (1978), Reevaluation of the role of dimethyl sulphide in the sulfur budget, *Nature*, 275, 637–639.
- Nightingale, P. D., G. Malin, C. S. Law, A. J. Watson, P. S. Liss, M. I. Liddicoat, J. Boutin, et R. C. Upstill-Goddart (2000), In situ evaluation of air-sea gaz exchange parametrizations using novel conservative and volatile tracers, *Global Biogeochemical Cycles*, 14, 373–387.
- Olivier, J., J. Van Aardenne, F. Dentener, L. Ganzeveld, J. Peters, et A. van Amstel (2005), *Recent trends in global greenhouse gas emissions : regional trends and spatial distribution of key sources*, 325-330 pp., Millpress, Rotterdam, iISBN 90 5966 043 9.
- Oppenheimer, C., P. Kyle, V. I. Tsanev, A. J. S. McGonigle, T. A. Mather, et D. Sweeney (2005), Mt. Erebus, the largest point source of NO₂ in Antarctica, *Atmospheric Environment*, 39(32), 6000–6006.
- O’Sullivan, D. W., M. Lee, B. C. Noone, et B. G. Heikes (1996), Henry’s law constant determinations for hydrogen peroxide, methyl hydroperoxide, hydromethyl hydroperoxide, ethyl hydroperoxide, and peroxyacetic acid, *J. Phys. Chem.*, 100, 3241–3247.
- Palais, J. M., et M. Legrand (1985), Soluble impurities in the Byrd Station ice core, Antarctica. Their origin and sources, *J. Geophys. Res.*, 90, 1143–1154.

- Parrenin, F., F. Remy, C. Ritz, M. Siegert, et J. Jouzel (2004), New modelling of the Vostok ice flow line and implication for the glaciological chronology of the Vostok ice core, *J. Geophys. Res.*, *109*, doi :10.1029/2004JD004561.
- Parrenin, F., G. Dreyfus, G. Durand, S. Fujita, O. Gagliardini, F. Gillet, J. Jouzel, K. Kawamura, N. Lhomme, V. Masson-Delmotte, C. Ritz, J. Schwander, H. Shoji, R. Uemura, O. Watanabe, et N. Yoshida (2007), Ice flow modelling at EPICA Dome C and Dome Fuji, East Antarctica, *Clim. Past Discuss.*, *3*, 19–61.
- Pasteur, E., et R. Mulvaney (2000), Migration of methane sulfonate in Antarctic firn and ice, *J. Geophys. Res.*, *105*(D9), 11,525–11,534.
- Peltier, W. R. (1994), Ice age paleotopography, *Science*, *265*, 195–201.
- Petit, J. R., J. Jouzel, D. Raynaud, N. I. Barkov, J.-M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delaygue, M. Delmotte, V. M. Kotlyakov, M. Legrand, V. Y. Lipenkov, C. Lorius, L. Pépin, C. Ritz, E. Saltzman, et M. Stievenard (1999), Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature*, *399*, 429–436.
- Pham, M., J.-F. Müller, G. Brasseur, C. Granier, et G. Mégie (1995), A three-dimensional study of the tropospheric sulfur cycle, *J. Geophys. Res.*, *100*, 26,061–26,092.
- Phillips, N. (1956), The general circulation of the atmosphere : a numerical experiment, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, *82*, 123–164.
- Preunkert, S., M. Legrand, B. Jourdain, C. Moulin, S. Belviso, N. Kasamatsu, M. Fukuchi, et T. Hirawake (2007), Interannual variability of dimethylsulfide in air and seawater and its atmospheric oxidation by-products (methanesulfonate and sulfate) at Dumont d’Urville, coastal Antarctica (1999-2003), *J. Geophys. Res.*, *112*(D6), doi :10.1029/2006JD007585.
- Putaud, J. P., N. Mihalopoulos, B. C. Nguyen, J. M. Campin, et S. Belviso (1992), Seasonal variations of atmospheric sulfur dioxide and dimethylsulfide concentrations at Amsterdam Island in the Southern Indian Ocean, *J. Atmos. Chem.*, *15*, 171–131.
- Rahmstorf, S., et A. Ganopolski (2004), Long-Term Global Warming Scenarios Computed with an Efficient Coupled Climate Model, *Climatic Change*, *43*(2), 353–367.
- Rasch, P. J., M. C. Barth, J. T. Kiehl, S. E. Schwartz, et C. M. Benkovitz (2000), A description of the global sulfur cycle and its controlling processes in the National Center for Atmospheric Research Community Climate Model, Version 3, *J. Geophys. Res.*, *105*(D1), doi :10.1029/1999JD900777.
- Ravishankara, A. R., Y. Rudich, R. Talukdar, et S. B. Barone (1997), Oxidation of atmospheric reduced sulphur compounds : perspective from laboratory studies, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B.*, *352*, 171–182.

- Rhode, H. (1999), Human impact of the atmospheric sulfur balance, *Tellus*, 51A-B, 110–122.
- Richardson, L. F. (1922), *Weather prediction by numerical process*, Cambridge University Press, reprinted Dover, 1965.
- Riedel, K., R. Weller, O. Schrems, et G. König-Langlo (2000), Variability of tropospheric hydroperoxides at a coastal surface site in Antarctica, *Atmospheric Environment*, 34(29), 5225–5234.
- Ritz, C., V. Rommelaere, et C. Dumas (2001), Modeling the evolution of Antarctic ice sheet over the last 420,000 years : Implications for altitude changes in the Vostok region, *J. Geophys. Res.*, 106(D23), 31,943–31,964, doi :10.1029/2001JD900232.
- Robin, G. D. Q., D. J. Drewry, et D. T. Meldrum (1977), International Studies of Ice Sheet and Bedrock : A Discussion on Scientific Research in Antarctica, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, 279(963), 185–196.
- Roelofs, G.-J., J. Lelieveld, et L. Ganzeveld (1998), Simulation of global sulfate distribution and the influence on effective cloud drop radii with a coupled photochemistry-sulfur-cycle model, *Tellus, Ser. B*, 50, 224–242.
- Saltzman, E. (1995), Ocean/atmosphere cycling of dimethylsulfide, in *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles*, vol. Ser. I 30, edited by R. J. Delmas, pp. 65–89.
- Saltzman, E., D. Savoie, J. Prospero, et R. Zika (1986), Methanesulfonic acid and non-sea-salt sulfate in Pacific air : Regional and seasonal variations, *J. Atmos. Chem.*, 4, 227–240.
- Sander, R. (1999), Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (version 3), *Tech. rep.*, available at <http://www.mpch-mainz.mpg.de/sander/res/henry.html>.
- Sander, S., A. Ravishankara, R. Fried, D. Golden, C. Kolb, M. Kurylo, M. Molina, G. Moortgat, B. Finlayson-Pitts, H. Keller-Rudek, et P. Wine (2006), Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies - Evaluation Number 15, <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>.
- Savoie, D., R. Arimoto, W. Keene, J. Prospero, R. Duce, et J. Galloway (2002), Marine biogenic and anthropogenic contributions to non-sea-salt sulfate in the marine boundary layer over the North Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.*, 107(D18), doi :10.1029/2001JD000970.
- Savoie, D. L., et J. M. Prospero (1989), Comparison of oceanic and continental sources of non-seasalt sulphate over the Pacific Ocean, *Nature*, 339, 685–687.
- Savoie, D. L., J. M. Prospero, R. J. Larsen, et E. S. Saltzman (1992), Nitrogen and sulphur species in aerosols at Mawson, Antarctica, and their relationship to natural radionuclides, *J. Atmos. Chem.*, 14, 181–204.

- Savoie, D. L., J. M. Prospero, R. J. Larsen, F. Huang, M. A. Izaguirre, T. Huang, T. H. Snowdon, et C. G. Custals, L. and Sanderson (1993), Nitrogen and sulfur species in Antarctic aerosols at Mawson, Palmer Station, and Marsh (King George Island), *J. Atmos. Chem.*, 17, 95–122, doi : 10.1007/BF00702821.
- Schultz, M., A. Heil, J. Hoelzemann, A. Spessa, K. Thonicke, J. Goldammer, A. Held, et J. Pereira (2005), Global emissions from wildland fires from 1960 to 2000, *Global Biogeochem. Cyc. soumis*.
- Schwander, J., J. Jouzel, C. U. Hammer, J.-R. Petit, R. Udisti, et E. Wolff (2001), A tentative chronology for the EPICA Dome Concordia ice core, *Geophys. Res. Lett.*, 28(22), 4243–4246.
- Sciare, J., M. Kanakidou, et N. Mihalopoulos (2000), Diurnal and seasonal variations of atmospheric dimethylsulfoxide (DMSO) at Amsterdam Island in the Southern Indian Ocean, *J. Geophys. Res.*, 105, 17,257–17,265.
- Seinfeld, J. H., et S. Pandis (1998), *Atmospheric Chemistry and Physics : Air Pollution to Climate*, 1326 pp., Wiley Interscience.
- Siegert, M. J. (2003), Glacial-interglacial variations in central East Antarctic ice accumulation rates., *Quaternary Science Reviews*, 22, 741–750.
- Simpson, G. (1928), Further studies in terrestrial radiation, *Mem. Roy. Meteorol. Soc.*, 3, 1–26.
- Smith, S. J., H. Pitcher, et T. M. L. Wigley (2001), Global and regional anthropogenic sulfur dioxide emissions, *Global and Planetary Change*, 29(1), 99–119.
- Stevenson, D., F. Dentener, M. Schultz, K. Ellingsen, T. van Noije, O. Wild, G. Zeng, M. Amann, C. Atherton, N. Bell, et al. (2006), Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 111(D8).
- Taylor, K., et J. Penner (1994), Response of the climate system to atmospheric aerosols and greenhouse gases, *Nature*, 369, 734–737.
- Taylor, K. E., D. Williamson, et F. Zwiers (2000), The sea surface temperature and sea-ice concentration boundary conditions for AMIP II simulations, *PCMDI Report*, 60(60).
- Tiedtke, M. (1989), A comprehensive mass flux scheme for cumulus parametrization in large-scale models, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 117, 1779–1800.
- Toracinta, E. e. a. (2004), Atmospheric response to modified CLIMAP ocean boundary conditions during the Last Glacial Maximum, *J. Clim.*, 17, 504–522.
- Toumi, R. (1994), BrO as a sink of dimethylsulphide in the marine atmosphere, *Geophys. Res. Letter*, 21(2), 117–120.

- Tremblay, A., et H. Leighton (1986), A three-dimensional cloud chemistry model, *J. Clim. Appl. Meteorol.*, 25, 652–671.
- Udisti, R., S. Becagli, S. Benassai, M. de Angelis, M. E. Hansson, J. Jouzel, J. Schwander, J. P. Steffensen, R. Traversi, et E. Wolff (2004), Sensitivity of chemical species to climatic changes in the last 45 kyrs as revealed by high-resolution Dome C (East Antarctica) ice-core analysis, *Ann. Glaciol.*, 39, 457–466.
- Urbanski, S., T. Stickel, et P. Wine (1998), Mechanistic and kinetic study of the gas-phase reaction of hydroxyl radical with dimethyl sulfoxide, *J. Phys. Chem. A*, 102, 10,522–10,529.
- Valdes, P. J., D. J. Beerling, et C. E. Johnson (2005), The ice age methane budget, *Geophys. Res. Letters*, 32, doi :10.1029/2004GL021004.
- van Leer, B. (1977), Towards the ultimate conservative difference scheme : IV. A new approach to numerical convection, *Journal of Computational Physics*, 23.
- van Rijssel, M., et W. W. C. Gieskes (2002), Temperature, light, and the dimethylsulfoniopropionate (DMSP), *Journal of Sea Research*, 48, 17–27.
- Venkatram, A., P. Karamchandani, et P. Misra (1988), Testing a comprehensive acid deposition model, *Atmos. Environ.*, 22, 737–747.
- Virkkula, A., K. Teinilä, R. Hillamo, V. M. Kerminen, S. Saarikoski, M. Aurela, J. Viidanoja, J. Paatero, I. K. Koponen, et M. Kulmala (2006), Atmospheric Chemistry and Physics Chemical composition of boundary layer aerosol over the Atlantic Ocean and at an Antarctic site, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3407–3421.
- von Glasow, R., et P. J. Crutzen (2004), Model study of multiphase DMS oxidation with a focus on halogens, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 589–608.
- Wagenbach, D., M. Legrand, H. Fischer, F. Pichlmayer, et E. Wolff (1998), Atmospheric near-surface nitrate at coastal Antarctic sites, *Journal of Geophysical Research*, 103(D9), 11,007–11,020.
- Wagon, P., R. J. Delmas, et M. Legrand (1999), Loss of volatile acid species from upper firn layers at Vostok, Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 104(D3), 3423–3431.
- Wardle, R. (2003), Using anticyclonicity to determine the position of the Southern Hemisphere westerlies : Implications for the LGM, *Geophys. Res. Lett.*, 30(23), doi :10.1029/2003GL018792.
- Watanabe, O., K. Kamiyama, H. Motoyama, Y. Fujii, M. Igarashi, T. Furukawa, K. Goto-Azuma, T. Saito, S. Kanamori, N. Kanamori, N. Yoshida, et R. Uemura (2003a), General tendencies of stable isotopes and major chemical constituents of the Dome Fuji deep ice core, *Mem. Nat. Inst. Polar Res., Spec. Issue*, 57, 1–24.

- Watanabe, O., J. Jouzel, S. Johnsen, F. Parrenin, H. Shoji, et N. Yoshida (2003b), Homogeneous climate variability across East Antarctica over the past three glacial cycles, *Nature*, 422, 509–512.
- Watts, S. F. (2000), The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide, *Atm. Env.*, 34, 761–779.
- Weinelt, M., M. Sarnthein, U. Pflaumann, H. Schultz, S. Jung, et H. Erlenkeuser (1996), Ice-free nordic seas during the Last Glacial Maximum, Potential sites of deepwater formation, *Paleoclimates*, 1, 283–309.
- Weller, R., et D. Wagenbach (2007), Year-round chemical aerosol records in continental Antarctica obtained by automatic samplings, *Tellus*, 59, 755–765.
- Weller, R., A. Jones, A. Wille, H. Jacobi, H. McIntyre, W. Sturges, M. Huke, et D. Wagenbach (2002), Seasonality of reactive nitrogen oxides (NO_y) at Neumayer Station, Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 107, 4673.
- Weller, R., F. Traufetter, H. Fischer, H. Oerter, C. Piel, et H. Miller (2004), Post depositional losses of methane sulfonate, nitrate, and chloride at the EPICA deep-drilling site in Dronning Maud Land, Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 109(D07301), doi :10.1029/2003JD004189.
- Wesely, M. L., D. R. Cook, R. L. Hart, et R. E. Speer (1985), Measurements and parametrization of particulate sulphur dry deposition over grass, *J. Geophys. Res.*, 90, 2131–2143.
- Whitby, K. T. (1978), The physical characteristics of sulfur aerosols, *Atmos. Environ.*, 12, 135–159.
- Wild, O. (2007), Modelling the global tropospheric ozone budget : exploring the variability in current models, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(10), 2643–2660.
- Williams, M. B., P. Campuzano-Jost, D. Bauer, et A. Hynes (2001), Kinetic and mechanistic studies of the OH-initiated oxidation of dimethylsulfide at low temperature - A reevaluation of the rate coefficient and branching ratio, *J. Chem. Phys. Lett.*, 344(1), 61–67.
- Wolff, E., H. Fischer, F. Fundel, U. Ruth, B. Twarloh, G. C. Littot, R. Mulvaney, R. Röthlisberger, M. de Angelis, C. F. Boutron, M. Hansson, U. Jonsell, M. A. Hutterli, F. Lambert, P. Kaufmann, B. Stauffer, T. F. Stocker, J. P. Steffensen, M. Bigler, M. L. Siggaard-Andersen, R. Udisti, S. Becagli, E. Castellano, M. Severi, D. Wagenbach, C. Barbante, P. Gabrielli, et V. Gaspari (2006), Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles, *Nature*, 440, 491–495, doi :10.1038/nature04614.
- Wolff, E. W., J. S. Hall, R. Mulvaney, E. C. Pasteur, D. Wagenbach, et M. Legrand (1998), Relationship between chemistry of air, fresh snow and firn cores for aerosol species in coastal Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 103, 11,057–11,070.

- Wyrwoll, K.-H. e. a. (2000), On the position of the Southern Hemisphere westerlies at the Last Glacial Maximum : An outline of AGCM simulation results and evaluation of their implications, *Quat. Sci. Rev.*, *19*, 881–898.
- Yin, F., D. Grosjean, R. C. Flagan, et J. H. Seinfeld (1990), Photooxidation of dimethylsulphide and dimethyldisulphide : II. Mechanism evaluation, *J. Atmos. Chem.*, *11*, 365–399.
- Yin, J. H., et D. S. Battisti (2001), The Importance of Tropical Sea Surface Temperature Patterns in Simulations of Last Glacial Maximum Climate, *Journal of Climate*, *14*(4), 565–581.
- Young, K. C. (1993), *Microphysical Processes in Clouds*, 448 pp., Oxford University Press.

Annexe A

Compte-rendu de la mission de terrain à Dome C (Janvier 2006)

En arrivant à Dome C, j'ai eu une réunion avec Claire Le Calvez et Michel Munoz, les chefs de base de la station Concordia, afin de les mettre au courant de mes besoins en terme de local, puissance électrique, etc. pour l'installation de trois lignes de prélèvement d'aérosols atmosphériques. Aucun shelter n'avait été prévu spécialement pour moi, je savais juste que les lignes de prélèvements seraient installées en zone propre (Figure A.1), où se trouvaient déjà les expériences de Vito Vitale, Roberto Udisti et Omar Cerri, l'hivernant de R. Udisti cette année là. Personne ne semblait être au courant que cette expérience devait durer toute l'année et que Omar Cerri devait s'occuper de la maintenance des lignes durant son hivernage.



FIG. A.1: Site "propre" de la station franco-italienne Concordia : shelter Vitale (Janvier 2006).

Un accord a tant bien que mal été trouvé avec Vito Vitale afin que je puisse installer les lignes dans son shelter. Cependant, la place manquait, et il ne désirait pas que la pompe "High Volume",

extrêmement bruyante, demeure à l'intérieur du shelter. Une idée de caisson chauffé a été proposée afin d'y placer la pompe mais je n'ai pas trouvé cette idée judicieuse au vu de l'âge de la pompe et des températures hivernales.

Face à ces problèmes de logistique et de responsabilités pendant l'hivernage, un *statu quo* très pesant s'est installé, dans l'attente de nouvelles de Michel Legrand et Roberto Udisti, mis au courant des difficultés.

Finalement, l'équipe logistique italienne, dirigée par Gian Piero Venturi, a trouvé dans un coin de la station, une cabine de douche inutilisée. Je n'ai malheureusement pas de photo de la cabine avant les travaux. Durant 4 ou 5 jours, Luigi Bonetti, menuisier-électricien-bricoleur-de-génie, m'a aidée à isoler le sol de la cabine, à construire des étagères, à les installer, à mettre le réseau électrique adéquat, à percer, scier, fraiser, afin d'installer les 3 lignes. Une fois le shelter prêt, il a été transporté avec la dameuse directement en zone propre, à côté du shelter de Vito Vitale (Figure A.2).



FIG. A.2: Site "propre" de la station franco-italienne Concordia : installation de notre shelter (Janvier 2006).

Mon shelter devait être rattaché électriquement au shelter de Vito et là encore du retard a été pris pour cause de câble électrique mal adapté, de sautage de plombs, etc.

Heureusement, trois jours avant mon départ, les lignes High et Low Volume étaient prêtes à fonctionner et avec Omar, nous avons lancé les prélèvements. Seul demeurait le problème de l'impacteur. En effet, le laboratoire de glaciologie, installé dans la tour calme de Concordia, contenait une hotte à flux laminaire. Dès le début, Claire Le Calvez avait exprimé sa réticence à installer de suite notre propre hotte, le labo n'étant pas encore arrangé afin d'optimiser l'espace. Ce retard ne m'a pas posé de problème vu que l'autre hotte était en état de servir. Je n'ai appris que trop tard qu'Omar travaillait avec des espèces organiques sous cette hotte et qu'il était donc déraisonnable de l'utiliser afin de badigeonner les pastilles de l'impacteur avec du toluène. Je n'ai pas trouvé le temps ni le personnel

par la suite pour installer notre hotte. Avec Omar, nous avons donc regardé en détail l'impacteur et l'installation des pastilles et nous avons décidé qu'il lancerait les prélèvements avec l'impacteur dès que la hotte serait montée.

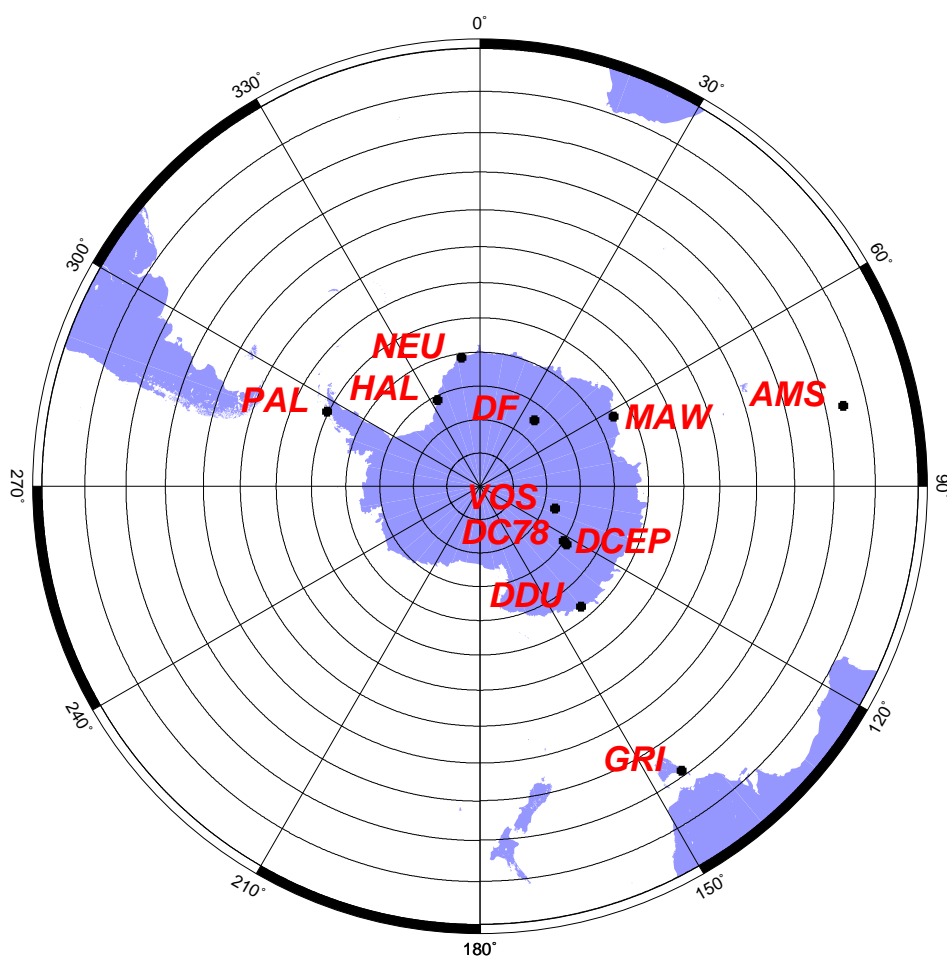
A mon départ, les deux lignes de prélèvements High et Low Volume tournaient, et l'impacteur était propre, prêt à l'emploi.



FIG. A.3: *L'intérieur du shelter.*

Annexe B

Les stations antarctiques et sub-antarctiques



Les stations sub-antarctiques

- Ile d'Amsterdam (AMS) : 77,3°E, 37,50°S
- Cape Grim (GRI) : 144,41°E, 40,41°S

Les stations côtières antarctiques

- Dumont d'Urville (DDU) : 140,16°E, 66,66°S
- Halley Bay (HAL) : 26,30°O, 75,60°S
- Neumayer (NEU) : 8,25°O, 70,66°S
- Mawson (MAW) : 62,5°E, 67,6°S
- Palmer (PAL) : 64,06°E, 64,77°S

Les stations du plateau antarctique

- Vostok (VOS) : 106,48°E, 78,28°S
- Dome C - 1978 (DC78) : 124,24°E, 74,42°S
- Dome C - EPICA (DCEP) : 123,21°E, 75,06°S
- Dome Fuji (DF) : 39,4°E, 77,19°S

Annexe C

Première utilisation de LMDZ-INCA

C.1 Présentation de LMDZ-INCA

INCA (Interaction Chimie - Aérosols) est un modèle de chimie et d'aérosols couplé au modèle de circulation général du Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD), LMD-Z. INCA est développé au laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) en collaboration avec les autres laboratoires de l'Institut Pierre et Simon Laplace (IPSL).

LMDZ-INCA calcule les émissions, le transport, les transformations photochimiques, et les dépôts secs et humides des espèces chimiques et des aérosols. Différentes versions du modèle INCA sont employées selon les applications. La résolution standard est de 96 niveaux en longitude et de 72 niveaux en latitude, avec 19 niveaux verticaux hybrides de σ -p. LMDZ-INCA offre également la possibilité de zoomer au-dessus de régions spécifiques. Le modèle peut fonctionner en mode guidé. Il dépend alors des données ECMWF ou NCEP (vents et température). Ce modèle constitue la composante chimie et atmosphère du modèle du système Terre (atmosphère-océan-biosphère) de l'IPSL.

La version INCA-AER, qui traite des aérosols, décrit séparément les émissions, le dépôt et la chimie des aérosols désertiques, marins, carbonés et sulfatés. C'est elle que nous avons choisi d'utiliser.

C.2 Premiers travaux : zoomer le modèle LMDZ-INCA-AER sur l'Antarctique

Suite à plusieurs visites au LSCE, j'ai récupéré le modèle LMD-Z version 4 couplé avec INCA-AER. L'aide précieuse de Michael Schultz, D. Hauglustaine et A. Cozic m'a permis de me familiariser avec l'architecture du modèle.

Dans un premier temps, la grille du modèle a été zoomée sur l'Antarctique de la même façon que

pour la version utilisée pendant cette thèse. Les fichiers des conditions limites ont dû être traités un par un :

- les fichiers dans lesquels les constantes sont définies spatialement par des vecteurs ont été laissés tels quels.

- les fichiers dans lesquels les constantes sont définies sur la grille physique ont dû être modifiés. Les valeurs aux points de la grille initiale ont été interpolées sur les points de la grille zoomée sur l'Antarctique.

Ces premiers travaux se sont arrêtés là pour des raisons de gestion de temps. Cependant, depuis janvier 2007, la version 3 de INCA, parallélisée, est disponible. Une poursuite de ce travail sur la modélisation du cycle du soufre en Antarctique conduit nécessairement au passage au modèle LMDZ-INCA 3 - AER.

C.3 Perspectives

Dans un premier temps, l'utilisation de LMDZ-INCA 3 - AER, zoomé sur l'Antarctique, permettrait de tester l'ajout de la réaction d'oxydation du DMSO par voie hétérogène, grâce aux champs d'aérosols.

En attendant des mesures plus régulières des concentrations en oxydants aux moyennes et hautes latitudes Sud afin de valider les champs d'oxydants calculés par INCA, des simulations du climat du DMG permettraient déjà d'obtenir des informations quant aux variations glaciaire-interglaciaire des teneurs en oxydants, calculées de façon interactive.